

**Entwicklung von abriebfesten, wasser- und  
chemikalienbeständigen Beschichtungsmaterialien  
auf Basis des Sol-Gel-Prozesses für  
Polymethylmethacrylat (PMMA) und  
verfahrenstechnische Anpassung der Systeme an  
einen Vakuumtiefziehprozess**

Dissertation

zur Erlangung des Grades Doktor der Naturwissenschaften (Dr. rer. nat)

der Naturwissenschaftlich-Technischen Fakultät III

Chemie, Pharmazie und Werkstoffwissenschaften

der Universität des Saarlandes

von

**Stefan Sepeur**

Saarbrücken

2001

Tag des Kolloquiums:	13.12.2001
Dekan:	Prof. Dr. R. Hempelmann
Berichterstatter 1:	Prof. Dr. R. Hempelmann
Berichterstatter 2:	Priv.-Doz. Dr. Wolfram Härtl

Die experimentellen Untersuchungen dieser Arbeit wurden zwischen Februar 1995 und Mai 1998 in den Räumlichkeiten des Institut für Neue Materialien gem. GmbH an der Universität des Saarlandes in Saarbrücken durchgeführt.

**Herrn Prof. Dr. Rolf Hempelmann**

danke ich herzlichst für sein stetes Interesse und seine großzügige Unterstützung meiner Arbeit.

**Priv.-Doz. Dr. Wolfram Härtl**

danke ich für die freundliche Übernahme des Koreferates.

Ich danke **meiner Familie**, die mit Ihrer stetigen Unterstützung und mit Ihren kleinen und großen Hilfen, die Fertigstellung dieser Arbeit ermöglicht haben.

Ich danke Herrn **Dr. Rainer Kasemann** und Herrn **Professor Dr. Helmut Schmidt**, für die Themenstellung und die Diskussionsbereitschaft.

Der ehemaligen **Gruppe Ormocere** danke ich für die stete Hilfsbereitschaft, Diskussionsfreude und Anfertigung der NMR-Spektren, insbesondere Herrn **Dipl. Chem. Brück**, Herrn **Dipl. Chem. Bersin** und Herrn **Dipl. Chem. Benthien**.

Dem **Institut für Neue Materialien** und deren Mitarbeiter danke ich für die Nutzung der Räumlichkeiten und für die Unterstützung bei Messung der anfallenden Spektren.

Schließlich danke ich allen, die mich auf dem Weg zur Promotion begleitet haben und durch Ihre Hilfestellung und tägliche Motivation unterstützt haben.

# Inhaltverzeichnis

<b>1</b>	<b>EINLEITUNG .....</b>	<b>1</b>
<b>2</b>	<b>EXPERIMENTELLER TEIL .....</b>	<b>4</b>
2.1	Synthese der Sole.....	4
2.1.1	Synthese der Sole des Systems $\gamma$ -Glycidyloxypropyl-trimethoxysilan (GPTMS) (1)/ Bisphenol A (BPA) (0-1)/ 1-Methylimidazol (MI) (0,05)/ Kapitel 6.1 ...	4
2.1.2	Synthese der Sole des Systems GPTMS (1) bzw. $\gamma$ -Glycidyloxypropyltriethoxysilan (GPTES) (1)/ BPA (0,4)/ MI (0,05) mit unterschiedlichen Hydrolysebedingungen/ Kapitel 6.2 .....	5
2.1.3	Synthese der Sole des Systems GPTES (1)/ phenolische Verbindung/ MI (0,05) mit variablen bisphenolischen Verbindungen/ Kapitel 6.3 .....	6
2.1.4	Synthese der Sole des Systems GPTES (1)/ BPA (0,4)/ MI (0,05) unter Einbau von Böhmit/ Kapitel 6.4 .....	7
2.1.5	Synthese der Sole des Systems GPTES (1)/BPA (0,4) / MI (0,05) unter Einbau von Böhmit und Fluorsilan (FTS)/ Kapitel 6.5 .....	8
2.1.6	Synthese der Sole des Systems GPTES (1)/BPA (0,4) / MI (0,05) Tiefziehsole, Variation MI/ Variation Lösungsmittel/ Kapitel 6.8 .....	10
2.1.7	Synthese der Sole des Systems GPTES (1)/BPA (0,4) bei Variation der MI Konzentration.....	12
2.2	Herstellung von Beschichtungen.....	13
2.2.1	Tauchbeschichtung (Dip Coating).....	13
2.2.2	Schleuderbeschichtung (Spin Coating).....	13
2.3	Aushärtung.....	14
2.3.1	Voruntersuchungen mit dem System GPTS/ phenolische Verbindung/ MI (Kapitel 4.1-4.6.....	14
2.3.2	Untersuchungen zur Tiefziehfähigkeit mit dem System GPTS/ BPA/ MI (Kapitel 4.7-4.10) .....	14
<b>3</b>	<b>MATERIALIEN UND METHODEN.....</b>	<b>15</b>
3.1	Chemikaliennachweis .....	15
3.2	Geräteverzeichnis .....	17
3.3	Untersuchung der Sole und Beschichtungen .....	18

3.3.1	Flüssigkeits-NMR-Spektroskopie .....	18
3.3.2	Karl-Fischer Titration .....	18
3.3.3	FTIR Spektroskopie .....	18
3.3.4	NIR Spektroskopie .....	19
3.3.5	UV/VIS Spektroskopie .....	19
3.3.6	Bestimmung der Oberflächenspannung der Sole .....	19
3.3.7	Viskositätsmessungen .....	20
3.4	Vorbehandlung der Substrate .....	21
3.4.1	Corona-Aktivierung .....	21
3.4.2	Plasma-Aktivierung .....	21
3.4.3	Primer-Aktivierung mit UV-Bestrahlung .....	21
3.5	Untersuchungsmethoden .....	22
3.5.1	Haftung .....	22
3.5.2	Abriebbeständigkeit .....	22
3.5.3	Schichtdicke .....	22
3.5.4	Ritzhärte .....	23
3.5.5	Wasserstabilität .....	23
3.5.6	Chemikalienbeständigkeit EN 198 .....	23
3.5.7	UV-Stabilität .....	26
3.5.8	Kontaktwinkelmessungen .....	26
<b>4</b>	<b>STAND DER TECHNIK .....</b>	<b>27</b>
4.1	Beschichtungssysteme für Kunststoffe .....	27
4.2	Der Sol- Gel- Prozess .....	29
4.3	Anorganisch-organische Komposite .....	32
4.4	Reaktionen am $\gamma$ -Glycidyloxypropyltrimethoxysilan (GPTMS) .....	34
4.4.1	Modifikationen des organischen Netzwerkes .....	36
4.4.2	Stabilisierung anorganischer Partikel als Suspension .....	38
4.4.3	Erzeugung von Niedrigenergieoberflächen in Sol-Gel-Matrices .....	41
4.5	Verformen von Polymeren .....	45
4.6	Verformbare Beschichtungssysteme .....	52
<b>5</b>	<b>ZIELSETZUNG .....</b>	<b>54</b>
<b>6</b>	<b>ERGEBNISSE .....</b>	<b>55</b>

6.1	System $\gamma$ -Glycidyloxypropyltrimethoxysilan (GPTMS) / Bisphenol A (BPA) als Ausgangssystem.....	55
6.1.1	Vorbehandlung des PMMA.....	56
6.1.2	Variation des BPA-Verhältnisses .....	59
6.1.3	Haftungsuntersuchungen.....	60
6.1.4	Untersuchung der Wasserstabilität.....	61
6.1.5	Ritzhärteuntersuchungen.....	63
6.1.6	Untersuchungen der Abriebbeständigkeit.....	64
6.1.7	FTIR-Spektroskopische Untersuchungen.....	67
6.1.8	NIR-Spektroskopische Untersuchungen.....	74
6.1.9	Variation der Aushärtetemperatur .....	76
6.1.10	Variation der Aushärtezeit .....	79
6.1.11	Zusammenfassung der Ergebnisse zur Untersuchung des Systems $\gamma$ -Glycidyl-xypropyltrimethoxysilan (GPTMS)/ Bisphenol A (BPA)/ 1-Methylimidazol (MI)	81
6.2	Untersuchungen zur Hydrolyse.....	83
6.2.1	Variation der Hydrolysewassermenge .....	84
6.2.2	Variation der Hydrolysezeit.....	88
6.2.3	<sup>29</sup> Si-NMR-Spektroskopische Untersuchungen.....	90
6.2.4	Wertung der Ergebnisse bis zu diesem Zeitpunkt .....	96
6.3	Untersuchung alternativer bisphenolischer Verbindungen .....	97
6.3.1	Optische Charakterisierung und Haftungsuntersuchungen .....	99
6.3.2	Untersuchung der mechanischen Eigenschaften .....	100
6.3.3	Untersuchung der Wasserstabilität.....	102
6.3.4	Untersuchungen zur UV-Beständigkeit.....	102
6.3.5	Untersuchung der chemischen Beständigkeit nach DIN 198.....	105
6.3.6	Zusammenfassung der Ergebnisse mit Variation der bisphenolischen Verbindungen.....	107
6.4	Einbau nanoskaliger Partikel.....	110
6.4.1	Hydrolyseuntersuchungen über Karl-Fischer-Titration.....	111
6.4.2	Herstellung von Schichten und Haftungsuntersuchungen.....	113
6.4.3	Untersuchungen zur Abriebbeständigkeit .....	114
6.5	Erzeugung hydrophober Oberflächen.....	117

6.5.1	Oberflächenspannungen von FTS-haltigen GPTES/BPA/MI-Solen.....	118
6.5.2	Kontaktwinkelmessungen .....	120
6.5.3	Haftung .....	122
6.5.4	Abriebbeständigkeiten.....	122
6.5.5	Zusammenfassung des Einbaus von FTS .....	124
6.6	Zusammenfassung der Ergebnisse zur Entwicklung eines abriebfesten wasser- und chemikalienbeständigen Beschichtungssystems .....	125
6.7	Tiefziehen von PMMA mit einer Labortiefziehanlage .....	127
6.7.1	Konzeption einer Labortiefziehanlage.....	127
6.7.2	Tiefziehen mit der Laboranlage.....	128
6.8	Tiefziehen von Sol-Gel-Beschichtungen.....	133
6.8.1	Untersuchung des Basissystems GPTES/BPA/MI (1:0,4:0,05) .....	133
6.8.2	Variation der MI-Konzentration.....	135
6.8.3	Variation des Lösungsmittels .....	137
6.8.4	Zusammenfassung zur Untersuchung der Tiefziehfähigkeit.....	145
6.9	Prozeß- und Eigenschaftsoptimierung von tiefziehfähigen Sol-Gel Schichten	146
6.9.1	Untersuchung zur Nachhärtung tiefziehfähiger Sol-Gel Systeme.....	146
6.9.2	Untersuchung von unterschiedlichen Vorbehandlungsmethoden auf die Haftungseigenschaften des Tiefziehsystems GPTES:BPA:MI.....	151
6.9.3	Untersuchung der chemischen Beständigkeit und der Wasserstabilität nach dem Tiefziehen.....	157
<b>7</b>	<b>ZUSAMMENFASSUNG .....</b>	<b>160</b>
<b>8</b>	<b>ANHANG.....</b>	<b>163</b>
<b>9</b>	<b>LITERATUR .....</b>	<b>169</b>

# Abkürzungsverzeichnis

<b>ABS</b>	Acrylbutadienstyrol
<b>AlOOH</b>	?-AlO(OH), Böhmit
<b>APTS</b>	Aminopropyltrimethoxysilan
<b>ATR</b>	Attenuated Total Reflection
<b>BP</b>	Bisphenolverbindung
<b>BPA</b>	2,2 Bis (4-hydroxyphenyl)-propan, Bisphenol A
<b>BPAF</b>	2,2 Bis (4-hydroxyphenyl)-perfluoropropan
<b>BPF</b>	Bis (4-hydroxyphenyl)-methan, Bisphenol F
<b>BPF2</b>	Bis (2-hydroxyphenyl)-methan
<b>BPS</b>	Bis (4-hydroxyphenyl)-sulfon, Bisphenol S
<b>BuOH</b>	1-Butanol
<b>CMC</b>	kritische Mizellbildungskonstante
<b>CR 39</b>	Poly-(bisallylcarbonat-diethylenglykol)
<b>CVD</b>	Chemical Vapor Deposition
<b>DBP2</b>	2, 2'-Dihydroxybenzophenon
<b>DBP4</b>	4, 4'-Dihydroxybenzophenon
<b>DEG</b>	Diethylenglykol
<b>DEGDEE</b>	Diethylenglykoldiethylether
<b>DIAMO</b>	[3-(2-Aminoethylamino)-propyltrimethoxysilan
<b>ESCA</b>	Elektronenspektroskopie für die chemische Analyse
<b>EtOH</b>	Ethanol
<b>FTS</b>	1H,1H,2H,2H,-Perfluorooctyltriethoxysilan
<b>Gew%</b>	Gewichtsprozent
<b>GPTES</b>	?-Glycidoxypropyltriethoxysilan
<b>GPTMS</b>	?-Glycidoxypropyltrimethoxysilan
<b>GT</b>	Gitterschnitt
<b>IPE</b>	Isopropoxyethanol
<b>IR</b>	Infrarot
<b>KW</b>	Kontaktwinkel
<b>MI</b>	1-Methylimidazol



<b>Mol%</b>	Molprozent
<b>MPTS</b>	Methacryloxypropyltrimethoxysilan
<b>MTEOS</b>	Methyltriethoxysilan
<b>NIR</b>	Near Infrared
<b>OT</b>	Objektträger
<b>PC</b>	Polycarbonat
<b>PECVD</b>	Plasma Enhanced Vapor Deposition
<b>PET</b>	Polyethylenterephtalat
<b>PMMA</b>	Polymethylmetacrylat
<b>RT</b>	Raumtemperatur
<b>st</b>	stöchiometrisch
<b>TDP</b>	Thiodiphenol
<b>TEG</b>	Triethylenglykol
<b>TEGDME</b>	Tetraethylenglykoldimethylether
<b>TEOS</b>	Tetraethoxysilan
<b>TMS</b>	Tetramethylsilan
<b>TOF-SIMS</b>	Time Of Flight Sekundärionen Massenspektrometrie
<b>TP</b>	Trisphenolverbindung
<b>TPE</b>	1,1,1-Tris(4-hydroxyphenyl)-ethan
<b>TT</b>	Tape-Test
<b>UV</b>	Ultraviolett

# 1 Einleitung

Die Formbarkeit und Güte moderner Kunststoffe schafft eine Vielzahl von Anwendungsmöglichkeiten für diesen Werkstoff in Konkurrenz zu Keramik, Glas oder Metallen. Die vorteilhaften Eigenschaften von Polymeren sind neben den relativ günstigen Materialkosten und der möglichen Farbvielfalt, die Herstellung von Bauteilen sehr komplexer Geometrien z.B. über Spritzgussprozesse als auch die einfache und kostengünstige Form- und Verarbeitungsfähigkeit von thermoplastischen Materialien durch Wärmeumformungsprozesse (Biegen, Tiefziehen ...).

Ein großer Nachteil von Kunststoffen ist die für viele Anwendungen ungenügende Oberflächenhärte, was die ansonsten herausragenden Eigenschaften der Polymere in Form- und Farbgebung überschattet.

So ist die Verwendung von Polymethylmethacrylat (PMMA) als Kunststoff z.B. im Sanitärbereich auf den guten Oberflächenglanz und die chemische Resistenz zurückzuführen. Vorteile solcher PMMA - Bauteile gegenüber emaillierten und keramischen Bauteilen sind die optische Variationsbreite, die geringe Wärmeleitfähigkeit und das damit verbundene verbesserte Wärmeempfinden. Ein weiterer Vorteil sind die relativ niedrigen Herstellungskosten z.B. durch einen Tiefziehprozess (als formgebender Schritt). Bei der Praxisnutzung entstehen durch die Kunststoffoberfläche der Bauteile jedoch schon bei geringer mechanischer Belastung unansehnliche Verkratzungen auf dem PMMA, die zeit- und kostenaufwendig wegpoliert werden müssen oder aber schlimmstenfalls einen Austausch der Bauteile erfordern.

Zur Erhöhung der Härte von Polymeroberflächen werden mittlerweile in vielen Bereichen (z.B. Brillengläser aus Polycarbonat (PC), Lesehilfen aus PMMA ...) transparente Hartbeschichtungssysteme eingesetzt, die die Abriebbeständigkeit der Polymeroberflächen drastisch verbessern, ohne die sonstigen Eigenschaften wie Transparenz bzw. Farbechtheit oder den Glanz optisch zu beeinflussen.

Bei komplexen oder großflächigen Geometrien (z.B. Acrylwannen, Duschtassen ...), die über Vakuumverformungsprozesse z.B. durch Tiefziehen hergestellt werden, kann eine Beschichtung theoretisch vor oder nach dem Verformen erfolgen. Da eine nachträgliche Beschichtung nur mit hohem kosten- und verfahrenstechnischen Aufwand (Sprühroboter,

Härtungsanlagen...) durchzuführen ist, besteht eine kosten- und zeitsparende Lösung in der Möglichkeit die Beschichtung und Beschichtungstechnik verfahrenstechnisch in den üblichen Prozess des Tiefziehens zu integrieren. Bei dieser Prozessvariante kann weiterhin die zum Tiefziehprozess nötige Wärme zum Härten der Schicht genutzt werden, während im Falle einer nachträglichen Beschichtung eine vom Prozessablauf her zusätzliche Wärmebehandlung notwendig ist. Weitere Anforderungen an eine tiefziehfähige Kratzfestschicht für PMMA, mit der Aussicht auf industrielle Nutzung im Sanitärbereich, sind Transparenz, Haftung, aber auch Wasser- und Chemikalienstabilität, d.h. Eigenschaften, die eine PMMA - Oberfläche erfüllt und die durch eine Oberflächenbeschichtung nicht vermindert werden dürfen.

Zum Erreichen des beschriebenen Anforderungsprofils bieten anorganisch-organische Komposite eine vielversprechende Grundlage. Diese Werkstoffe werden über den Sol – Gel - Prozess hergestellt, in dem bei niedrigen Temperaturen durch gesteuerte Hydrolyse und Kondensation aus geeigneten Precursoren ein anorganisches Netzwerk kontrolliert aufgebaut wird. Die organischen Komponenten, die an die Precursoren gebunden sind, verbleiben bei den niedrigen Temperaturen im Gegensatz zu Schmelz- und Sinterprozessen zur Herstellung von Gläsern und Keramiken im Netzwerk. Dadurch können schon bei Temperaturen deutlich unterhalb von 200° C dichte Materialien erhalten werden, die sich unter anderem für Beschichtungen eignen. Diese sind aufgrund der nanoskaligen Dimensionen der einzelnen Phasen transparent und zeichnen sich z.B. durch gute Kratz- und Abriebbeständigkeit aus.

In dieser Arbeit sollen ausgehend von einem Modellsystem notwendige Modifizierungen in Bezug auf die Zusammensetzung des Beschichtungsmaterials zum Erreichen einer abriebfesten, wasser- und chemikalienbeständigen Beschichtung auf Basis des Sol – Gel -Prozesses für PMMA untersucht werden [1]. Zur Erzielung hoher Abriebbeständigkeit soll der Einfluss nanoskaliger Partikel auf die Abriebbeständigkeit untersucht werden. Das Auslaufverhalten des Wassers bzw. die Reinigungsfähigkeit der Wanne soll durch eine niedrige Oberflächenenergie erreicht werden, wozu der Einbau perfluorierter Silane in die Kompositmatrix untersucht wird [2].

Im Anschluss soll eine Anpassung des Systems an die Prozesstechnik des Vakuumverformens durchgeführt werden. Dazu ist sowohl der Aufbau und die Konzeption einer Labortiefziehanlage, wie auch Untersuchungen zur kontrollierten

Polymerisation des Ausgangssystems notwendig. Das Ziel ist die Entwicklung eines tiefziehfähigen abriebfesten Beschichtungssystems, welches sich exemplarisch an einer Labortiefziehanlage verformen und aushärten lässt.

## 2 Experimenteller Teil

Im experimentellen Teil der vorliegenden Arbeit wird die Synthese der hergestellten Beschichtungsmaterialien, sowie die Verfahrensbedingungen von Applikation und Härtung beschrieben.

### 2.1 Synthese der Sole

Die Synthese der Sole ist zur besseren Übersicht nach den im Ergebnisteil beschriebenen Kapiteln geordnet.

#### 2.1.1 Synthese der Sole des Systems $\gamma$ -Glycidyloxypropyl-trimethoxysilan (GPTMS) (1)/ Bisphenol A (BPA) (0-1)/ 1-Methylimidazol (MI) (0,05)/ Kapitel 6.1

47,3 g (0,2 mol) GPTMS wird mit 10,8 g 0,1 N HCl 2 h gerührt. Zu dem klaren Vorhydrolysat gibt man BPA zu und verdünnt mit Isopropoxyethanol (IPE). Die zu den dargestellten Solen jeweils zugesetzten Mengen an BPA und IPE sind in Tabelle 1 dargestellt.

Tabelle 1: Darstellung der zugesetzten Mengen an BPA der in Kapitel 6.1 hergestellten Sole, sowie die zugesetzte Menge an IPE (Verdünnung auf 40% Feststoffgehalt)

BPA-Gehalt Mol% bezüglich GPTMS	Zugesetzte Menge BPA in Mol auf Ansatz (0,2 Mol GPTMS)	Zugesetzte Menge BPA [gr]	Zugesetzte Menge an IPE zur Verdünnung auf 40% Feststoffgehalt [gr]	0,5 Gew% Byk 306 [gr]
0	0	0	25	0,4
0,1	0,02	4,6	32	0,5
0,2	0,04	9,1	39	0,6
0,3	0,06	13,7	46	0,7
0,4	0,08	18,3	53	0,8
0,5	0,1	22,8	59	0,9
0,8	0,16	36,5	80	0,95
1	0,2	45,7	93	1

Nach 1 h Rühren, wobei sich das BPA vollständig aufgelöst hat, wird 0,8 g (0,01 Mol) 1-Methylimidazol (MI) als Starter und 0,5 Gew % Byk 306 (siehe Tabelle) als Verlaufsmittel zugesetzt und innerhalb 30 min beschichtet.

### **2.1.2 Synthese der Sole des Systems GPTMS (1) bzw. ?-Glycidyl-oxypropyltriethoxysilan (GPTES) (1)/ BPA (0,4)/ MI (0,05) mit unterschiedlichen Hydrolysebedingungen/ Kapitel 6.2**

47,3 g (0,2 mol) GPTMS bzw. 55,7 g (0,2) Mol GPTES wird mit variablen Konzentrationen an 0,1 N HCl gerührt. Die zu den dargestellten Solen jeweils zugesetzten Mengen an 0,1 N HCl und IPE sind in Tabelle 2 dargestellt.

Tabelle 2: Eingesetzte Konzentrationen an 0,1 N HCl zur Vorhydrolyse des Epoxisilans (GPTMS oder GPTES) in Kapitel 6.2

Eingesetzte Wassermenge	Bezeichnung st=stöchiometrisch (st heißt 1 Mol H <sub>2</sub> O/ auf 1 Mol Alkoxygruppen bei 3 hydrolysierbaren Gruppen)	Zugesetzte Menge bei 0,2 Mol Epoxisilan [gr]	Menge an IPE [gr]
1,5 Mol	<b>0,5 st</b>	5,4	72
3 Mol	<b>1 st</b>	10,8	67
4,5 Mol	<b>1,5 st</b>	16,2	61
6 Mol	<b>2 st</b>	21,6	56
7,5 Mol	<b>2,5 st</b>	27	51
9 Mol	<b>3 st</b>	32,4	45
10,5 Mol	<b>3,5 st</b>	37,8	40

Die Sole wurden standardmäßig 2 h gerührt. Sole mit 1 st, 1,5 st und 2 st Hydrolyse wurden mit <sup>29</sup>Si-NMR Messungen untersucht.

Abweichend davon wurde im Kapitel 6.2.2 bei 2 st Hydrolysemenge die Hydrolysezeit variiert. Die dort beschriebenen Sole werden 10 min, 1h, 2h, 16 h und 48 h hydrolysiert.

Zu den klaren Vorhydrolysaten gibt man 18,3 g (0,4 Mol) BPA zu und verdünnt je nach Hydrolysewassermenge mit unterschiedlichen Gehalten an Isopropoxyethanol (IPE) auf einen Feststoffgehalt von 40 % (siehe Tabelle 2). Nach 1 h Rühren, wobei sich das BPA vollständig aufgelöst hat, wird 0,8 g (0,01 mol) 1-Methylimidazol (MI) als Starter und 0,7 g Byk 306 als Verlaufsmittel zugesetzt und innerhalb 30 min beschichtet.

### 2.1.3 Synthese der Sole des Systems GPTES (1)/ phenolische Verbindung/ MI (0,05) mit variablen bisphenolischen Verbindungen/ Kapitel 6.3

55,7 g (0,2 mol) GPTES wird mit 21,6 g 0,1 N HCl 2 h gerührt. Zu dem klaren Vorhydrolysat gibt man verschiedene bisphenolische Verbindungen (BP), sowie eine trisphenolische Verbindung (TPE) zu und verdünnt mit Isopropoxyethanol (IPE) auf einen Feststoffgehalt von 40%. Die zu den dargestellten Solen jeweils zugesetzten Mengen an

bisphenolischen Verbindungen, sowie der trisphenolische Verbindung und IPE sind in Tabelle 3 dargestellt.

Tabelle 3: Darstellung der zugesetzten Mengen an bisphenolischen Verbindungen, sowie eine trisphenolische Verbindung der in Kapitel 6.3 hergestellten Sole, sowie die zugesetzte Menge an IPE (Verdünnung auf 40% Feststoffgehalt), Abkürzungen siehe Abkürzungsverzeichnis

Phenolische Verbindungen	Zugesetzte Menge in Mol auf Ansatz (0,2 Mol GPTES)	Zugesetzte Mengen in Gramm	Zugesetzte Menge an IPE zur Verdünnung auf 40% Feststoffgehalt
BPA	0,08	18,3	33,8
BPS	0,08	20	37,1
TDP	0,08	17,5	33,35
BPAF	0,08	26,9	47,46
BPF	0,08	16	31,1
BPF2	0,08	16	31,1
DBP4	0,08	17,14	32,8
DBP2	0,08	17,14	32,8
TPE	0,054	15,78	30,77

Nach 1 h Rühren, wobei sich die phenolischen Verbindungen vollständig aufgelöst haben, wird 0,8 g (0,01 mol) 1-Methylimidazol (MI) als Starter und 0,7 g Byk 306 als Verlaufsmittel zugesetzt und innerhalb 30 min beschichtet.

#### 2.1.4 Synthese der Sole des Systems GPTES (1)/ BPA ( 0,4)/ MI (0,05) unter Einbau von Böhmit/ Kapitel 6.4

Dispergierung von Böhmit:

Zur Herstellung einer stabilen Böhmitsuspension wurde die für den jeweiligen Ansatz notwendige Menge Böhmit (0; 0,1 - 10 Gew%) in 21,6 g 0,1 N HCl 2 h eingerührt. Durch pH-Wertmessung mit einer pH-Elektrode und Nachregulierung des pH-Wertes durch Zutropfen von  $\text{HCl}_{\text{konz}}$  wurden stabile Suspensionen mit einem pH zwischen 1 und 3 hergestellt. Die eingesetzten Mengen an Böhmit sind in Tabelle 4 zusammengestellt.



Tabelle 4: Übersicht über die eingesetzten Konzentrationen an Böhmit zur Herstellung nanoskalig gefüllter Schichten des Systems GPTES/BPA/MI

Probe (Gew% AlOOH)	0	0,1	0,5	1	2	5	10
Menge an Böhmit [ g]	0	0,05	0,26	0,52	1,1	2,72	5,75
Menge an 0,1 N HCl [ g]	21,6	21,6	21,6	21,6	21,6	21,6	21,6
Menge an HCl <sub>konz</sub>	0	0	0	0	0	0,1 g	0,3 g
Klarpunktes [min]	2	2	2	2	2,3	5	kein KP
Zusatz IPE	52	52	52	53	54	58	60

Darstellung der Sole:

55,7 g (0,2 mol) GPTES wird mit den angesetzten Böhmitsuspensionen bzw. 21,6 g 0,1 N HCl als Referenz hydrolysiert. Es wurden durch das Böhmit Verschiebungen im Klarpunkt der Suspensionen beobachtet. Es hat sich gezeigt, dass die Probe mit 10 Gew% AlOOH auch nach mehreren Stunden Rührzeit nicht mehr einphasig wurde.

Die Proben werden jeweils 2 h nach Erreichen des Klarpunktes mit 18,3 g (0,08 Mol) BPA und den in Tabelle 4 dargestellten Mengen an IPE versetzt. Nach 1 h Rühren, wobei sich die phenolischen Verbindungen vollständig aufgelöst haben, wird 0,8 g (0,01 mol) 1-Methylimidazol (MI) als Starter und 0,7 g Byk 306 als Verlaufsmittel zugesetzt und innerhalb 30 min beschichtet.

### 2.1.5 Synthese der Sole des Systems GPTES (1)/BPA (0,4) / MI (0,05) unter Einbau von Böhmit und Fluorsilan (FTS)/ Kapitel 6.5

Zur Herstellung der Böhmitsuspension wird die für den jeweiligen Ansatz notwendige Menge Böhmit in 21,6 g 0,1 N HCl 2 h eingerührt. Durch pH-Wertmessung mit einer pH-Elektrode und wenn notwendig durch Nachregulierung des pH-Wertes durch Zutropfen von HCl<sub>konz</sub> wurden stabile Suspensionen mit einem pH zwischen 1 und 3 hergestellt.

55,8 g (0,2 mol) GPTES wird vorgelegt und mit 2 st Hydrolysewassermenge sowohl als 0,1 N HCl, als auch als Böhmitsuspension hydrolysiert. Nach der Hydrolysezeit von 2 h nach dem Klarpunkt wird FTS in verschiedenen Konzentrationen (0, 1 ...7 Mol %)

zugesezt und 2 h eingerührt. Die zu allen dargestellten Solen gehörigen Konzentrationen sind in Tabelle 5 dargestellt.

Tabelle 5: Übersicht über die in den dargestellten Solen eingesetzten Konzentrationen an Böhmitsuspension als Hydrolysat und FTS des Systems GPTES/BPA/MI

Gew % Böhmit	Böhmit [g] in 21,6 g 0,1 N HCl	0 Mol FTS	$2 \cdot 10^{-3}$ Mol FTS	$4 \cdot 10^{-3}$ Mol FTS	$6 \cdot 10^{-3}$ Mol FTS	$8 \cdot 10^{-3}$ Mol FTS	0,01 Mol FTS	0,012 Mol FTS	0,014 Mol FTS	Zusatz IPE [g]
0%	0	0	1,02 g	2,04 g	3,06 g	4,08 g	5,1 g	6,12 g	7,14 g	52 g
1,8 Gew%	1	0	1,02 g	2,04 g	3,06 g	4,08 g	5,1 g	6,12 g	7,14 g	53 g
3,6 Gew%	2	0	1,02 g	2,04 g	3,06 g	4,08 g	5,1 g	6,12 g	7,14 g	56 g
5,5 Gew%	3 + 0,1 g HCl <sub>konz</sub>	0	1,02 g	2,04 g	3,06 g	4,08 g	5,1 g	6,12 g	7,14 g	58 g
Zusätzliches IPE [g] nach Konzentration an FTS		0	1	2	3	4	5	6	7	

Die Proben werden danach mit 18,3 g (0,08 Mol) BPA und IPE versetzt. Die Menge an IPE wurde in Tabelle 5 so dargestellt, dass in der Spalte rechts die Standardverdünnung aufgeführt ist. Je nach FTS Zusatz wird zum Erreichen eines konstanten Feststoffgehaltes von 40 % wieder mit weiterem IPE verdünnt. Die aufgeführten Mengen sind in der untersten Zeile aufgeführt. Will man beispielsweise ein Sol mit 3,6 g Böhmit und 4 g FTS herstellen, muß man zusätzlich zu den 56 g Standardverdünnung 4 g IPE zusetzen, also insgesamt ein Zusatz von 60 g IPE um einen Festsstoffgehalt von 40 % im Sol zu erreichen.

Nach 1 h Rühren, wobei sich das BPA vollständig aufgelöst haben, wird 0,8 g (0,01 mol) 1-Methylimidazol (MI) als Starter zugesezt und innerhalb 30 min beschichtet.

## 2.1.6 Synthese der Sole des Systems GPTES (1)/BPA (0,4) / MI (0,05) Tiefziehsole, Variation MI/ Variation Lösungsmittel/ Kapitel 6.8

### Kapitel 6.8.1: GPTES/BPA/MI = 1:0,4:0,05

55,8 g (0,2 mol) GPTES wird mit 21,6 g 0,1 N HCl 2 h gerührt. Zu dem klaren Vorhydrolysat gibt man 18,3 g (0,08 Mol) BPA und verdünnt mit 52 g Isopropoxyethanol (IPE) auf einen Feststoffgehalt von 40%. Nach 1 h Rühren, wobei sich die phenolischen Verbindungen vollständig aufgelöst haben, wird 0,8 g (0,01 mol) 1-Methylimidazol (MI) als Starter und 0,7 g Byk 306 als Verlaufsmittel zugesetzt und innerhalb 30 min beschichtet.

### Kapitel 6.8.2: GPTES/BPA/MI = 1:0,4/ Variation des Starters MI

55,8 g (0,2 mol) GPTES wird mit 21,6 g 0,1 N HCl 2 h gerührt. Zu dem klaren Vorhydrolysat gibt man 18,3 g (0,08 Mol) BPA und verdünnt mit 52 g Isopropoxyethanol (IPE) auf einen Feststoffgehalt von 40%. Nach 1 h Rühren, wobei sich die phenolischen Verbindungen vollständig aufgelöst haben, werden verschiedene Konzentrationen 1-Methylimidazol (MI) als Starter zugesetzt. Die eingesetzten Mengen sind in Tabelle 6 dargestellt.

Tabelle 6: Zusammenfassung der eingesetzten Mengen an MI

MI Konzentration [Mol%/GPTES]	Zugesetzte Menge [Mol]	Zugesetzte Menge [g]
0	0	0
0,25	$5 \cdot 10^{-4}$	0,04
0,5	$1 \cdot 10^{-3}$	0,08
1	$2 \cdot 10^{-3}$	0,16
2,5	$5 \cdot 10^{-3}$	0,41
5	0,01	0,8

0,7 g Byk 306 werden zusätzlich als Verlaufsmittel zugesetzt und innerhalb 30 min beschichtet.

### Kapitel 6.8.3: GPTES/BPA/MI = 1:0,4/ Variation der Lösungsmittel

55,8 g (0,2 mol) GPTES wird mit 21,6 g 0,1 N HCl 2 h gerührt. Zu dem klaren Vorhydrolysat gibt man 18,3 g (0,08 Mol) BPA und verdünnt mit verschiedenen Lösungsmitteln. Die eingesetzten Mengen sind in Tabelle 7 dargestellt.

Tabelle 7: Zusammenfassung der eingesetzten Mengen an Lösungsmitteln (Abkürzungen siehe Abkürzungsverzeichnis)

V-Nr	Lösungsmittel	Verhältnis	eingesetzte Mengen [g]
1	BuOH	-	44
2	IPE	-	44
3	TEGDME	-	44
4	DEG	-	44
5	TEG	-	44
6	BuOH	-	52
7	IPE	-	52
8	TEGDME	-	52
9	DEG	-	52
10	TEG	-	52
11	TEG/BuOH	1:1	22:22
12	TEG/IPE	1:1	22:22
13	TEG/DEGDDEE	1:1	22:22
14	TEG/TEGDME	1:1	22:22
15	TEG/DEG	1:1	22:22
16	TEG/TEGDME	5:7	18:26
17	TEG/TEGDME	1:2	14,5:29,5
18	TEG/TEGDME	1:3	11:33
19	TEG/TEGDME	1:5	7,5:36,5
20	TEG/TEGDME	1:11	4:40

Nach 1 h Rühren, wobei sich das BPA vollständig aufgelöst hat, wird 0,04 g ( $5 \cdot 10^{-4}$  mol) 1-Methylimidazol (MI) als Starter und 0,7 g Byk 306 als Verlaufsmittel zugesetzt und innerhalb 30 min beschichtet.

## 2.1.7 Synthese der Sole des Systems GPTES (1)/BPA (0,4) bei Variation der MI Konzentration

55,8 g (0,2 mol) GPTES wird mit 21,6 g 0,1 N HCl 2 h gerührt. Zu dem klaren Vorhydrolysat gibt man 18,3 g (0,08 Mol) BPA und verdünnt mit einem Lösungsmittelgemisch von 11 g TEG und 33 g TEGDMA auf einen Feststoffgehalt von 30%. Nach 1 h Rühren, wobei sich das BPA vollständig aufgelöst hat, werden verschiedenen Konzentrationen 1-Methylimidazol (MI) als Starter zugesetzt. Die eingesetzten Mengen sind in Tabelle 8 dargestellt.

Tabelle 8: Zusammenfassung der eingesetzten Mengen an MI

MI Konzentration [Mol%/GPTES]	Zugesetzte Menge [Mol]	Zugesetzte Menge [g]
0	0	0
0,25	$5 \cdot 10^{-4}$	0,04
0,5	$1 \cdot 10^{-3}$	0,08
0,75	$1,5 \cdot 10^{-3}$	0,12
1	$2 \cdot 10^{-3}$	0,16

0,7 g Byk 306 werden als Verlaufsmittel zugesetzt und innerhalb 30 min beschichtet.

## **2.2 Herstellung von Beschichtungen**

Die Beschichtungen werden bei Raumtemperatur über eine Druckfiltrationsanlage oder bei kleineren Mengen mittels einer Injektionsspritze über 1 µm Membranfilter filtriert. Das Aufbringen der Beschichtungssole auf die Kunststoffsubstrate erfolgt vorzugsweise über Schleuder- (Spin Coating) oder Tauchbeschichtung (Dip Coating).

### **2.2.1 Tauchbeschichtung (Dip Coating)**

Beim Dip Coating werden Substrate mittels einer Tauchmaschine, die die Substrate mit definierter Geschwindigkeit aus dem Sol zieht, beidseitig beschichtet. Die zu erzielende Naßfilmdicke ist dabei (bei konstanter Viskosität) der Ziehgeschwindigkeit direkt proportional. Die Beschichtungen wurden mit Geschwindigkeiten vom 1-4 mm/ s aus dem Sol gezogen.

### **2.2.2 Schleuderbeschichtung (Spin Coating)**

Zur Beschichtung im Schleuderverfahren wurde ein Spincoater der Firma CONVAC verwendet. Die Proben werden über Vakuum an der Rückseite an einen Halter gepreßt und können maschinell mit variablen Spingeschwindigkeiten gedreht werden. Das Beschichtungssol wird in variablen Mengen (1-20 ml) in die Mitte des Substrates appliziert und die Schleuderbeschichtung gestartet. Es wurden Spingeschwindigkeiten zwischen 100 und 300 U/min bei Zeiten zwischen 5 und 10 sec variiert.

## **2.3 Aushärtung**

### **2.3.1 Voruntersuchungen mit dem System GPTS/ phenolische Verbindung/ MI (Kapitel 4.1-4.6)**

Die thermische Aushärtung der Primer oder Schichten findet in vorgeheizten Umluftöfen bei Temperaturen zwischen 90 und 200°C statt. Die Härtingszeiten betragen zwischen 10 min und 48 h. Die Substrate werden entnommen und an der Luft auf Raumtemperatur abkühlen gelassen.

### **2.3.2 Untersuchungen zur Tiefziehfähigkeit mit dem System GPTS/ BPA/ MI (Kapitel 4.7-4.10)**

Zur Untersuchung der Tiefziehfähigkeit von PMMA werden IR-Strahler (Quarzstrahler) im Abstand von 14 cm über eine Labortiefziehanlage bzw. über einen Laborboy aufgebaut. Die IR-Strahler sind stufenlos zwischen 0 und 100% regelbar. Zur Erwärmung der Proben wurde vorzugsweise in einem Bereich von 30% Strahlerleistung gearbeitet. Zur Gewährleistung einer gleichmäßigen Erwärmung werden die Strahler 2 h vorgeheizt.

## 3 Materialien und Methoden

### 3.1 Chemikaliennachweis

Substanz (Kurzname)	Molmasse [g/mol]	Bezugsadresse
Edukte:		
Disperal Sol P3	59,9	Condea (Hamburg)
?-Glycidyloxypropyltrimethoxysilan (GPTMS)	236,3	Hüls AG
?-Glycidyloxypropyltriethoxysilan (GPTES)	250	Hüls AG
Aminopropyltrimethoxysilan (APTMS)	179,3	Fluka GmbH
Aminopropyltriethoxysilan (APTES)	221,3	Fluka GmbH
3-Metacryloxypropyltrimethoxysilan	248,3	Hüls AG
Mercaptopropyltrimethoxysilan	196,34	Fluka GmbH
[3-(2-Aminoethylamino)-propyltrimethoxysilan (Diamo)	222,36	Fluka GmbH
Salzsäure conc.	36,5	Merck
1-Methylimidazol (MI)	82,1	Fluka GmbH
Bisphenol-A (BPA)	228,3	Fluka GmbH
Bisphenol-S (BPS)	250,28	Fluka GmbH
Bisphenol-F (BPF)	200,3	Fluka GmbH
Bis (2-hydroxyphenyl)-methan (BPF2)	200,3	Aldrich (Steinheim)
Thiodiphenol (TDP)	218,27	Fluka GmbH
2,2 Bis (4-hydroxyphenyl)-perfluorpropan (BPAF)	336,24	Aldrich (Steinheim)
4, 4'-Dihydroxybenzophenon (DBP 4)	214,25	Aldrich (Steinheim)
2, 2'-Dihydroxybenzophenon (DBP 2)	214,25	Aldrich (Steinheim)
1,1,1-Tris (4-hydroxyphenyl)-ethan (TPE)	292,3	Aldrich (Steinheim)
1H,1H,2H,2H-Perfluorooctyltriethoxysilan (FTS)	510,4	ABCR
Lösungsmittel:		
Ethanol	62,0	Fluka GmbH
Butanol	92,1	Fluka GmbH
Isopropoxyethanol	104,15	Fluka GmbH



Tetraethylenglykoldimethylether TEGDME	222,28	Fluka GmbH
Diethylenglykol DEG	106,12	Fluka GmbH
Triethylenglykol TEG	150,18	Merck
Diethylenglykoldiethylether DEGDEE	162,23	Riedel de Haen
Bidestilliertes Wasser	18,0	intern
vollentsalztes Wasser	18,0	intern
Additive:		
Byk 306		Byk Chemie (Wesel)
Hilfschemikalien (Karl-Fischer-Titration)		
Hydranal Composite 5K	-	Riedel -de Haen AG
Hydranal Arbeitsmedium K	-	Riedel -de Haen AG

## 3.2 Geräteverzeichnis

Gerät/ Typ	Hersteller
Ritzhärtestester	Mech. Werkstatt INM
Tauchbeschichtungsapparatur	Mech. Werkstatt INM
Schleuderbeschichtungsapparatur	CONVAC
Profilometer	S. A. S. -Technologies
Tensiometer Typ K12C	Krüss
Goniometer (G40)	Krüss
SunTest CPS	Heraeus (Karlsruhe)
Viskosimeter Rheolab MC 20	Physica (Stuttgart)
Gitterschnitt Modell 295	Erichsen
UV-Vis-Spektrometer Omega 30	Bruins Instruments (Puchheim)
NIR-Spektrometer Omega 30	Bruins Instruments (Puchheim)
IR Spektrometer TYP IRS 25	Bruker (Karlsruhe)
Ultraschall-Desintegrator Branson Sonifier 450	Branson
NMR -Spektrometer AC 200	Bruker (Karlsruhe)
Taber-Abraser-Test	Taber Industries
Byk Haze Gard	Byk Industries
Corona-HF-Generator HS 05	Bruker (Karlsruhe)
Plasmaaktivierung, Domino	Buck Plasma Elektronik (Freiburg)
Karl -Fischer -Titrationsgerät Typ MKA 210	Kyoto Electronics

### **3.3 Untersuchung der Sole und Beschichtungen**

#### **3.3.1 Flüssigkeits-NMR-Spektroskopie**

Die zu untersuchenden Proben werden in einem Probenröhrchen von 10 mm Durchmesser vermessen. Zur Unterdrückung des Kern-Overhauser-Effektes wurde das Meßprogramm „Inverse Gated Decoupled“ eingesetzt. Als Relaxationsreagenz wurde Chromacetylacetonat eingesetzt. Die Spektrometerfrequenz zur Messung der  $^{29}\text{Si}$ -Kerne liegt bei 39,761 Mhz und die Relaxationszeit RD beträgt 60 sec. Die Pulszahl liegt bei  $60 \text{ min}^{-1}$  und als interner Standard wurde TMS als Spektrumsreferenz gewählt.

#### **3.3.2 Karl-Fischer Titration**

Die Bestimmung des Wassergehaltes in den zu untersuchenden Lösungen erfolgt mit für Silanole geeignete Reagenzien in einem automatischen Titrator. Dazu werden in das Titrationsgefäß 20 ml Hydranal Arbeitmedium K vorgelegt und zur Eliminierung von Restwasser in Gefäß und Arbeitsmedium mit dem Titrationsmittel Hydranal Composite 5 K vortitriert. Danach werden zwischen 0,2 und 2 ml der Probe, je nach erwartetem Wassergehalt, unter Rühren rasch in das Arbeitsmedium eingespritzt und nach Verschließen sofort mit der Titration begonnen. Die exakt eingesetzte Menge der Probe wird durch Differenzwägung der Spritze und automatisches Einlesen der Massen über ein Interface bestimmt. Der Endpunkt der Titration wird bei zehnssekündigem Überschreiten eines eingestellten Schwellenstromes bei konstantem Potential erreicht. Der Faktor des Titrationsmittels wird jeden Tag und nach Wechsel der Lösungen neu bestimmt.

#### **3.3.3 FTIR Spektroskopie**

Die Aufnahme der IR Spektren flüssiger Sole erfolgte mit Hilfe eines Overhead ATR (Attenuated Total Reflection) Systems bestehend aus zwei justierbaren Planspiegeln und einem Probenhalter mit einem  $45^\circ$  ZnSe Kristall. Innerhalb des Kristalls kommt es

zu 6 Reflexionen, wobei der IR Strahl leicht in die Probe eindringt und in der Probe entsprechend absorbiert wird. Die Proben wurden mit 50 Scans im Meßbereich von  $4000\text{-}650\text{ cm}^{-1}$  vermessen.

Kinetische Untersuchungen zum Polymerisationsverlauf wurden mit Hilfe von IR-durchlässigen Siliziumwafern (30-70  $\mu\text{m}$ , poliert/geätzt, Fa. Aurel) durchgeführt, die einseitig mit den flüssigen Proben auf der polierten Seite durch Schleuderbeschichtung beschichtet wurden. Als Referenz wurde ein unbeschichteter Si-Wafer verwendet.

### **3.3.4 NIR Spektroskopie**

Untersuchungen zum Polymerisationsverlauf wurden mit Hilfe von je 5 beschichteten Glasobjektträgern, die beidseitig mit den flüssigen Proben durch Tauchbeschichtung mit Schichtdicken von ca.  $20\text{ }\mu\text{m}$  beschichtet wurden, in einem Bereich von  $1000\text{ nm}$  bis  $2700\text{ nm}$  durchgeführt. Dies entspricht einem Wellenzahlbereich von  $10.000$  bis etwa  $3600\text{ cm}^{-1}$ . Als Referenz wurden unbeschichtete Glasobjektträger verwendet.

Die NIR Messungen werden mit folgender Meßeinstellung vorgenommen: Zweistrahlbetrieb mit Referenz Luft, Spalt  $0,5\text{ mm}$ , Abstand  $0,1\text{ nm}$ , Kummulationen (Probe/Referenz)=20.

### **3.3.5 UV/VIS Spektroskopie**

Zur Beurteilung von Vergilbungen wurden UV/VIS Messungen (Messbereich  $300$  bis  $800\text{ nm}$ ) durchgeführt und die Differenz in den Transmissionswerten von beschichteten und unbeschichteten, sowie in einem SunTest CPS (UV-Bewitterungstest) ausgelagerten Proben bestimmt. Die UV/VIS Messungen werden mit folgender Meßeinstellung vorgenommen: Zweistrahlbetrieb mit Referenz Luft, Spalt  $0,5\text{ mm}$ , Abstand  $0,1\text{ nm}$ , Kummulationen (Probe/Referenz)=20.

### **3.3.6 Bestimmung der Oberflächenspannung der Sole**

Die Bestimmung der Oberflächenspannung der Kompositsole erfolgt mit Hilfe eines Tensiometers. Dabei wird ein zuvor gereinigtes und ausgeglühtes Platinplättchen bekannter Geometrie zunächst  $3\text{ mm}$  in das Sol eingetaucht und anschließend wieder

auf das Nullniveau zurückgezogen. Die nun auf das Platinplättchen wirkende Kraft wird zehnmal im Abstand von 10 Sekunden mit Hilfe einer Feinwaage bestimmt und daraus die Oberflächenspannung automatisch berechnet.

### **3.3.7 Viskositätsmessungen**

Zur Bestimmung der dynamischen Viskosität der flüssigen Phasen wird ein Rotationsviskosimeter (Rheolab MC 295) verwendet. Die Probenmenge beträgt ca. 18 ml. Die Messungen erfolgen jeweils in 3 Abschnitten. Im ersten Abschnitt wird die Drehzahl (Scherrate)  $D$  innerhalb von 60 s kontinuierlich von 0 auf 1000  $1/s$  erhöht, anschließend wird die Drehzahl 15 s lang konstant auf  $D=1000$   $1/s$  gehalten. Im letzten Abschnitt wird die Drehzahl (Scherrate  $1/s$ ) innerhalb von 60 s von 1000 auf 0 verringert.

### **3.4 Vorbehandlung der Substrate**

Die Substrate werden nachdem die Schutzfolie entfernt wurde vor der Beschichtung mit 2-Propanol gereinigt und an der Luft getrocknet. Die Substrate werden mit ölfreier Druckluft staubfrei geblasen und vorbehandelt.

#### **3.4.1 Corona-Aktivierung**

Zur Corona- Vorbehandlung (Funkentladung) der gereinigten PMMA-Substrate wird ein HF-Corona Generator verwendet. Die Arbeitsspannung wird auf volle Leistung (ca. 13 kV, Schwingungsfrequenz 20 kHz) eingestellt. Die Rollelektrode wird auf das Substrat aufgelegt und 5 mal langsam über das Substrat gezogen. Zur Überprüfung der Wirkung der Rollelektrode auf die PMMA-Oberfläche wurden Testtinten mit unterschiedlichen Oberflächenspannungen verwendet (Meßbereich 28 bis 48 mN/m).

#### **3.4.2 Plasma-Aktivierung**

Zur Oberflächenaktivierung der Kunststoffsubstrate über HF (13,56 MHz)- induzierte Plasmen werden Argon und Sauerstoff als Prozeßgase verwendet. Als Basisdruck vor Gasflutung der Prozeßkammer werden 20 Pa eingestellt. Der Prozeßdruck für die beiden Gasarten beträgt 100 Pa. Die Substrate werden 2 -6 min mit Ag-Plasma (400 W Vorwärtsleistung, 0 W Rückwärtsleistung) und / oder ausschließlich 2-6 min im O<sub>2</sub>-Plasma (400 W Vorwärtsleistung, 0 W Rückwärtsleistung) aktiviert.

#### **3.4.3 Primer-Aktivierung mit UV-Bestrahlung**

Zur Primerung werden verschiedene alkoholische und wässrige Lösungen angesetzt. Die Lösungen werden über SpinCoating (300 U/min, 10 sec) appliziert und nach Trocknung in einem Beltron bestrahlt. Die Durchlaufgeschwindigkeit wird zwischen 1 und 3 m/min variiert. Von den zwei vorhandenen Lampen ist die Lampe 2 auf Halblast geschaltet (Stellung 0). Dies entspricht einer Bestrahlungsdichte zwischen 0,6 und 1,6 J/m<sup>2</sup>.

## **3.5 Untersuchungsmethoden**

### **3.5.1 Haftung**

Die Bestimmung der Haftung der Beschichtungen auf den Glassubstraten wird mit der Gitterschnittprüfung (GT) nach DIN 53151 B und dem Tapetest (TT) in Anlehnung an die US -Norm ASTM D3359 durchgeführt.

Im Gitterschnitttest wird auf der Beschichtung mit einem Mehrschneidgerät (sechs Schneiden im Abstand von 1mm) ein Gitter eingeschnitten. Nach fünfmaligem Abbürsten in diagonale Richtung wird die Haftung über die Größe der abgelösten Fläche beurteilt, von GT 0 (keine Ablösung) bis GT 5 ( mehr als 65% abgelöst).

Beim Tape -Test wird auf dem abgebürsteten Gitterschnitt ein Tesafilmstreifen mit einem mittelharten Radiergummi festgerieben. Der Film wird anschließend schnell abgezogen und die Haftung erneut über die abgelöste Fläche bestimmt (TT 0 -TT 5).

### **3.5.2 Abriebbeständigkeit**

Zur Bestimmung der Abriebbeständigkeit wurden Taber-Abraser-Tests (DIN 52347) an beschichteten 100x100X3 mm PMMA-Substraten mit Rollenmaterial CS 10F und 500 g Last pro Rolle in 1000 (500) Zyklen durchgeführt.

Quantifiziert werden die Abriebspuren mit einem Byk Gardner Haze Gard, in dem der Streulichtverlust der belasteten Fläche mit der unbelasteten Fläche verglichen wird. Die diffuse Streuung beim Durchstrahlen der Abriebspur wird an mindestens 5 Stellen bestimmt. Der berechnete Mittelwert aller Streulichtmessungen an der Probe wird als Maß für die Verkratzung in %Haze angegeben.

### **3.5.3 Schichtdicke**

Zur Schichtdickenmessung wird ein Profilometer (Empfindlichkeitsbereich 1-30 µm) verwendet. Hierbei werden die Übergänge zwischen beschichteten und unbeschichteten Bereichen mittels einer Diamantnadel abgetastet und deren Höhenauslenkung erfaßt

### **3.5.4 Ritzhärte**

Als Ritzhärte-Test wird ein modifizierter „Erichson -Test“ angewendet, bei dem die beschichteten Substrate unter einem mit definiertem Gewicht belasteten Vickersdiamanten weggezogen werden. Die Belastung wird dabei in Grammschritten erhöht und das Auflagegewicht bestimmt, bei dem im Mikroskop bei 100-facher Vergrößerung gerade noch keine Ritzung zu erkennen ist. Die ermittelten Werte liegen in der Größenordnung der Vickershärte.

### **3.5.5 Wasserstabilität**

Um für die vorliegende Arbeit einen einfachen Test zur Bestimmung der Wasserstabilität zu erhalten, wurden die zu untersuchenden Substrate in  $\text{H}_2\text{O}_{\text{deion}}$  bei 75°C eingelagert. Die eingelagerten Proben wurden täglich entnommen, an der Luft getrocknet und optisch auf Risse untersucht. Die Zeit bis zum Ablösen bzw. Einreißen der Schicht wurde notiert.

### **3.5.6 Chemikalienbeständigkeit EN 198**

Die zu untersuchenden Schichten wurden nach der EN 198, einer DIN für Acrylwannen im Badezimmerbereich, auf ihre Chemikalienbeständigkeit hin untersucht. Die Chemikalienbeständigkeitsmessungen nach DIN 198 erfolgt so, dass verschiedene vorgeschriebene Reagenzien angesetzt werden. Eine Zusammenstellung der Reagenzien sowie die Gebrauchstemperatur sind in Tabelle 9 dargestellt.



Tabelle 9: Zusammenfassung der Ergebnisse der Chemikali­entests nach EN 198

Einwirksubstanz	Bedingungen	Bedingungen
Bleichmittel	Eau de Javel	25 °C
Ethanol	30 Vol% in Wasser	25 °C
Essigsäure	6 Vol% in Wasser	25 °C
NH <sub>3</sub> -Lösung	320 g/l in Wasser	25 °C
Salzsäure	100 g/l in Wasser	25 °C
NaCl-Lösung	264 g/l in Wasser	25 °C
Methylenblau	10 g/l in Wasser	25 °C
Zitronensäure	100 g/l in Wasser	25 °C
Na <sub>2</sub> CO <sub>3</sub> -Lösung	225 g/l in Wasser	25 °C
H <sub>2</sub> O <sub>2</sub> -Lösung	30%ig in Wasser	25 °C
Desinfektionsmittel	Kodan Tinktur forte (9,5 g/l)	25 °C
KMnO <sub>4</sub> -Lösung	10 g/l in Wasser	25 °C
NaOH-Lösung	530 g/l in Wasser	25 °C
wäßrige Waschmittellösung Rezeptur siehe DIN 198	10 g/l verwendet wurde Persil	85°C

Die Platten werden vor der Prüfung mit heißem Seifenwasser gründlich gereinigt und mit einem sauberen Tuch vor und nach jeder Prüfung getrocknet. Auf jede Prüf­fläche sind 1 cm<sup>3</sup> der entsprechenden Prüflösung zu geben . Man deckt den sich bildenden Tropfen mit einem Uhrglas ab und läßt die Lösung 2 h bei RT (25°C) einwirken. Nach der Einwirkzeit wird das Substrat mit einer speziellen Reinigungsapparatur gereinigt. Die entsprechende Reinigungsapparatur wurde nach der DIN 198 nachgebaut und ist in Bild 1 dargestellt.

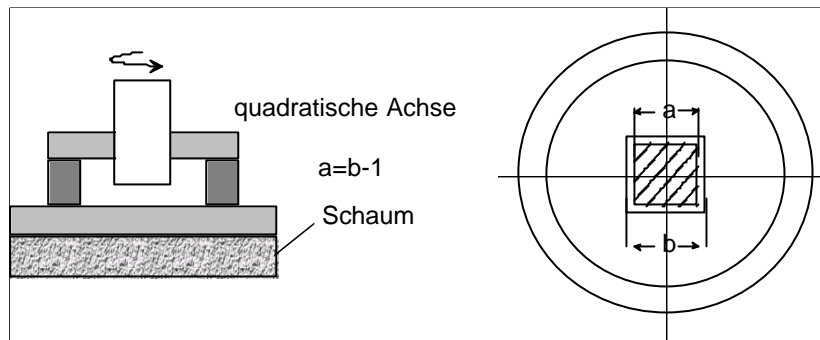


Bild 1: Schematische Darstellung der nach der DIN 198 angefertigten Reinigungsapparatur

Die Reinigungsvorrichtung, wie in Bild 1 dargestellt besteht aus einer flexiblen Kunststoffscheibe mit einem Durchmesser von 75mm und einer Dicke von 15 mm aus offenzelligem Schaumstoff, der auf einer beweglich aufgehängten 500 g schweren Vorrichtung aufklebt. Diese Vorrichtung wird durch eine Vierkantachse angetrieben. Nach der Einwirkzeit wird die Schaumstoffscheibe des nach der DIN 198 angefertigten Reinigungsgerätes in entsalztes Wasser getaucht, und man lässt sie mit einer Drehzahl von  $60 \text{ min}^{-1}$  in der Reinigungsapparatur rotieren. Die seitliche Reinigungskraft wird dabei allein durch die 500 g schwere Vorrichtung ausgeübt. 30 Umdrehungen sind für eine Reinigung vorgeschrieben.

Als Prüfkriterien gelten verschiedene Stufen.

- Zuerst betrachtet man vor der ersten Reinigung, ob die Prüfstelle optisch beeinträchtigt ist.
  - Wenn Fleckenbildung vorliegt, wird die erste Reinigung mit Wasser durchgeführt und die Prüfstelle optisch geprüft.
  - Ist die Prüfstelle weiterhin verunreinigt, erfolgt ein zweiter Reinigungsschritt mit Waschmittellösung und wieder eine optische Prüfung
  - Ist die Fleckenbildung noch immer nicht beseitigt, erfolgt ein dritter Reinigungsschritt mit Scheuermittel (100 g Tonerde werden mit 100 g trockenem Waschmittel gemischt)
- Bleibende Flecken sind anzugeben, falls auch nach dem 3. Reinigungsschritt keine vollständige Beseitigung einer eventuellen Fleckenbildung erfolgt ist.

### **3.5.7 UV-Stabilität**

Zur Überprüfung der UV-Stabilität werden beschichtete und unbeschichtete (als Referenz) PMMA-Substrate in einem Schnellbelichtungsgerät (SUNTEST CPS) ohne Quarzglaskantenfilter bestrahlt [3]. Die Bestrahlungsleistung der Xenonröhre beträgt  $780 \text{ W/m}^2$  (Emissionskante bei 250 nm) für den Wellenlängenbereich unter 800 nm. Zur Beurteilung der UV Stabilität wird mittels UV/VIS Messungen (Meßbereich 300 bis 800 nm) die Differenz in den Transmissionswerten der belichteten Proben bestimmt. Die Bestrahlungsdauer beträgt maximal 21 Tage.

### **3.5.8 Kontaktwinkelmessungen**

Die Kontaktwinkel der Testflüssigkeiten Wasser, Octanol, Glycerin und Hexadecan für einseitig oder unregelmäßig beschichtete Proben werden mit einem Goniometer bestimmt. Dabei werden Tropfen der Flüssigkeit mit Hilfe einer gebogenen Kanüle auf die Probe aufgebracht und nach konstanter Wartezeit von 20 Sekunden der Winkel der Tangente der Tropfensilhouette mit der Unterlage bestimmt. Der Durchmesser der Tropfen liegt zwischen 2 und 6 mm, da nur innerhalb dieser Größenordnung der zu messende Kontaktwinkel unabhängig vom Durchmesser ist. Die Meßtemperatur liegt zwischen 20 und 22°C.

Die Kontaktwinkel von beidseitig beschichteten Objektträgern werden mit einem Tensiometer bestimmt, dass nach dem Wilhelmy -Verfahren arbeitet und über eine spezielle Auswertesoftware verfügt. Die Testflüssigkeiten (Wasser, Hexadecan, Octanol, Glycerin) werden hierzu auf 20°C thermostatisiert. Die Eintauchtiefe liegt bei 6mm.

## 4 Stand der Technik

### 4.1 Beschichtungssysteme für Kunststoffe

Die Beschichtung von Kunststoffoberflächen gewinnt in der Industrie zunehmend an Interesse, da durch eine abriebbeständige Oberfläche neue Märkte für Polymere erschlossen werden können, die aufgrund mechanischer Belastung von Bauteilen, bisher nur den klassischen Hartmaterialien wie Glas und Keramiken zugänglich waren. Bisher sind drei Materialklassen für abriebfeste Beschichtungen bekannt, anorganische Beschichtungen über Plasmaverfahren, organische Überzüge und anorganisch-organische Nanokomposite.

Organische Überzüge (Acrylate, Polyurethane ...) können zwar Polymere mit sehr weichen Oberflächen, wie Polycarbonat PC, PET oder ABS (siehe Abkürzungsverzeichnis) bedingt vor Verschleiß schützen, sind jedoch zum Schutz vor härteren Anforderungen an die Verschleißbeständigkeit, wie Scheuerlappen oder Poliertüchern, nicht geeignet.

Hochgefüllte Polymere wie quarz- oder korundhaltige Acrylate, Melaminharze oder Polyester mit Partikeln im  $\mu\text{m}$ -Bereich zeigen schon wesentliche Verbesserungen in der Abriebbeständigkeit und finden industrielle Anwendung z.B. zur Versiegelung von Holz (Arbeitsplattenbeschichtung in Küchen). Die gefüllten Polymere haben den Nachteil, dass aufgrund des hohen Füllgrades an anorganischen Pulvern keine Transparenz mehr vorhanden ist und dass bedingt durch die Pulvergröße eine Oberflächenrauigkeit resultiert.

Anorganische Überzüge wie z.B. Emaille sind hart, verschleißbeständig und transparent, müssen jedoch in Hochtemperaturprozessen aufgetragen werden und sind aus diesem Grund für Polymere in dieser Form nicht geeignet.

Zum Auftrag anorganischer glasartiger Überzüge auf Polymere werden spezielle Methoden wie CVD (Chemical Vapor Deposition) oder PECVD (Plasma Enhanced

Chemical Vapor Deposition) verwendet [4, 5, 6, 7]. Beim CVD- Verfahren erfolgt die Schichtausbildung durch Reaktion (z.B. Oxidation) von gasförmigen atomaren oder molekularen reaktiven Einheiten an der erhitzten Substratoberfläche ( $> 100^{\circ}\text{C}$ ). Bei der plasmaunterstützten CVD Methode (PECVD) wird das Substrat von einer mit Gleich-, Wechselspannung oder Mikrowellen betriebenen Niederdruckgasentladung umgeben. Das entstehende „Plasma“ stellt bei diesem Verfahren ohne zusätzliche Temperaturbelastung die erforderliche Energie für die Schichtausbildung aus der Gasphase, weswegen die PECVD-Methode zur Beschichtung thermisch labiler Polymere der CVD-Methode vorgezogen wird.

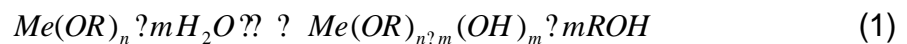
Beide Methoden haben neben den beschränkten Substratgrößen den Nachteil der hohen Anlagen- und Prozesskosten. Um eine ausreichend hohe Abriebfestigkeit der Schichten zu erreichen sind Schichtdicken  $> 3\text{ }\mu\text{m}$  erforderlich, die nur durch zeitaufwendige Beschichtungszeiten erreicht werden.

Rein anorganische Beschichtungssystemen auf Polymeren zeigen weiterhin den Nachteil, dass insbesondere bei höheren Schichtdicken ( $> 3\text{ }\mu\text{m}$ ) durch die unterschiedlichen Ausdehnungskoeffizienten von Schicht und Substrat starke Einschränkungen der Flexibilität resultieren und die Rissbildungstendenz in den Schichten steigen.

Eine Kombination der beiden Materialien bieten neben Polymercompounds die anorganisch-organischen Composite. Diese Materialien werden beispielsweise über den Sol- Gel Prozess hergestellt und können anorganische und organische Zentren in einem interpenetrierenden Netzwerk ausbilden.

## 4.2 Der Sol- Gel- Prozess

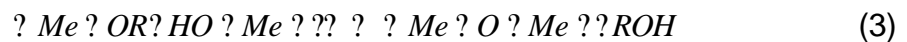
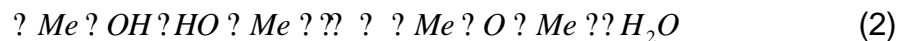
Der Sol- Gel- Prozess stellt ein Verfahren zur Synthese anorganischer Netzwerke (Gläser, Keramiken) dar. Im Primärschritt werden monomere Precursor (Metalloxide, Kieselsäureester) über einen Hydrolyseprozess in reaktive monomere Hydroxyverbindungen überführt (1).



Me = Si, Al, Ti, Zr, ...

R = organischer Rest

Die so erhaltenen reaktiven Monomere sind nun fähig sich über Kondensationsreaktionen zu verknüpfen. Dieser Prozess kann mit Hilfe der Gleichungen (2) und (3) beschrieben werden :



Me = Si, Al, Ti, Zr, ...

R = organischer Rest

Die Reaktionsgeschwindigkeiten der Kondensationsreaktionen in Gleichungen 2 und Gleichung 3 werden über Medium, Konzentration und Temperaturen beeinflusst und laufen nach Start der Hydrolyse parallel [8].

Durch die unterschiedlichen Hydrolysestufen der Alkoxide gemäß (1), können durch den darauffolgenden Kondensationsschritt in vielfältiger Weise kolloidal gelöste Oligomere entstehen (Solzustand), die ihrerseits zu dreidimensionalen Polymerstrukturen vernetzen (Gelzustand) [9].

Die Sol- Phase kann als Durchgangsstadium zu einem dreidimensionalen Netzwerk mit geeigneten Methoden stabilisiert werden. Dazu ist eine Kontrolle der

Reaktionsbedingungen und die Kenntnis der entsprechenden Einflussfaktoren auf die Hydrolyse- und Kondensationsabläufe im Sol- Gel- Prozess notwendig.

Vergleichende Untersuchungen zur Hydrolyse- und Kondensationsreaktionen von Tetraethoxysilan (TEOS) und Methyltriethoxysilan (MTEOS) haben gezeigt, dass der pH-Wert einen entscheidenden Einfluss auf die Hydrolyse- und Kondensationsgeschwindigkeiten von Alkoxyverbindungen ausübt [8]. Es wurde festgestellt, dass im pH Bereich zwischen pH 0 und 2 unter den gewählten Bedingungen das Gleichgewicht der Reaktionen Hydrolyse-Kondensation auf Seite der Hydrolyse liegt, d.h. es bilden sich Strukturen mit hohem Hydrolysegrad und niedrigem Kondensationsgrad. Bei vergleichbaren Bedingungen im alkalischen pH-Bereich liegt das Gleichgewicht auf der Seite der Kondensation, d.h. nach langsamer Bildung von Hydrolysaten setzt unmittelbar die Kondensationsreaktion ein, wodurch separate hochvernetzte Polysiloxaneinheiten gebildet werden, deren Endgruppen durch unvollständige Hydrolyse geprägt sind (hoher Restanteil  $-\text{Si}(\text{OR})_x$ ) [10, 11] (Bild 2).

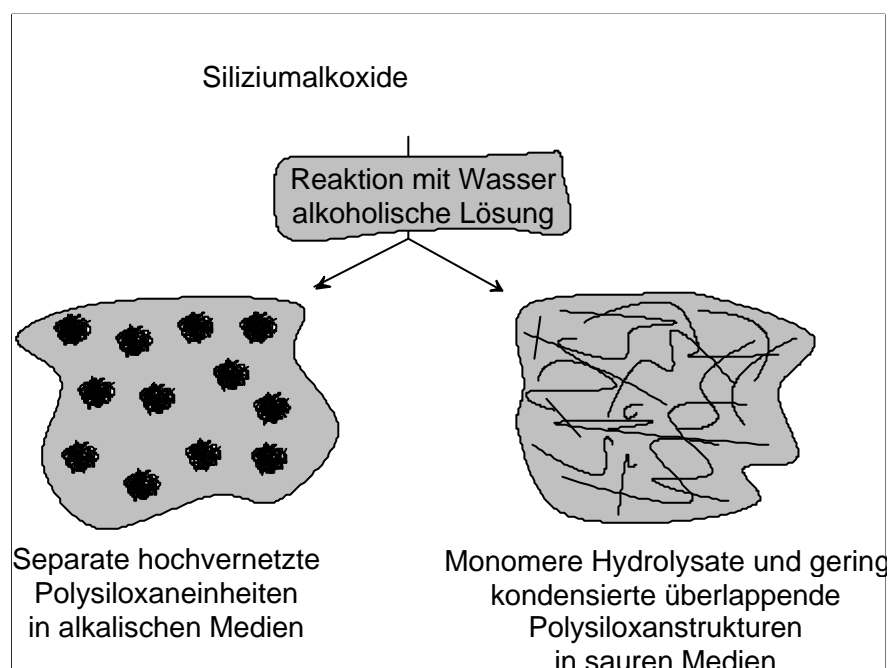


Bild 2: Strukturmodell anorganischer Netzwerkstrukturen in verschiedenen pH -Bereichen

Weitreichende Grundlagenuntersuchungen haben ergeben, dass die Struktur der ausbildenden Kondensate außer vom pH-Wert des Reaktionsmediums, von der Art des Lösungsmittels, der Art und Kettenlänge der Alkoxyfunktion, von den Konzentrationen, der Temperatur, der Art und Konzentration des Katalysators,

Abdampfgeschwindigkeiten sowie der zugesetzten Wassermenge abhängen [8, 12, 13, 14, 15, 16, 17, 18].

Induktive bzw. elektronische Beeinflussungen der Reaktivitäten lassen sich durch Untersuchungen von Organoalkoxysilanen ( $R_xSi(OR')_{(4-x)}$ ) nachweisen.

Schmidt et al. haben gezeigt, dass die Hydrolysegeschwindigkeit von organisch modifizierten Alkoxysilanen mit kurzen Alkylgruppen R am Silizium, im säurekatalysierten Fall deutlich höher ist, als die der entsprechenden Tetraalkoxysilane [19]. Als Mechanismus wird eine  $S_N 1$  Reaktion über ein Siliconium-Kation ( $Si^+$ ) angenommen, die durch die kovalent gebundenen Alkylgruppen durch induktive Effekte (+I-Effekte) stabilisiert werden und eine schnelle Addition des Wassers ermöglichen.

Pohl und Osterholz [20] sowie Mc.Neil et al [21] haben in ihren Untersuchungen bezüglich der Reaktionsgeschwindigkeit funktionalisierter Alkoxysilane ( $\gamma$ -Glycidoxypropyltrimethoxysilan) festgestellt, dass diese in gepufferten wässrigen Systemen sowohl unter saurer als auch unter basischer Katalyse beschleunigt gegenüber Tetraalkoxysilanen abreagieren.

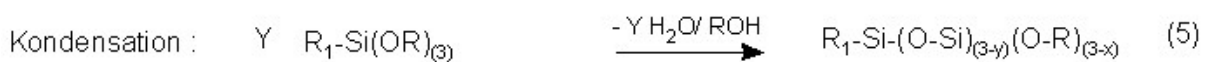
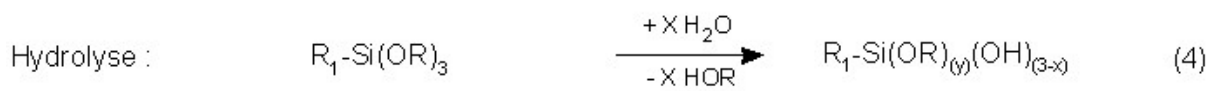
Eine ausführliche Abhandlung zum Thema Hydrolyse und Kondensation von Alkoxysilanen wird in der Dissertation von Karin Piana, die sich mit der „Gelpermeationschromatografischen Untersuchung zum Hydrolyse und Kondensationsverhalten von Organoalkoxysilanen“ beschäftigt, beschrieben [22].

Die Herstellung und Stabilisierung von Solen hat seit Anfang der 70er Jahre eine große praktische Bedeutung, da die Sol- Zwischenstufen beispielsweise als Beschichtungsmaterialien verwendet werden können. Insbesondere der Einsatz organisch funktionalisierter Alkoxysilane ist dabei aufgrund niedriger Sinterprozesse bei der Oberflächenvergütung von Kunststoffen von Interesse.



### 4.3 Anorganisch-organische Komposite

Über den Sol- Gel Prozess erhaltene Werkstoffe, bei denen in ein anorganisches Netzwerk organische Gruppen eingebaut werden, bezeichnet man auch als anorganisch-organische Komposite [23]. Diese werden über Hydrolyse- und Kondensationsreaktionen, z.B. ausgehend von Alkoxiden, erhalten. Man hat folgendes Modell von Hydrolyse- (4) und Kondensationsteilschritt (5) [24]:



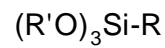
R, R<sub>1</sub> = organischer Rest

Durch die Kondensationsprozesse (5) erhält man ein dreidimensionales Netzwerk mit einem organisch modifizierten anorganischen Gerüst, dessen Eigenschaften, je nach Art des organischen Restes, von ihm bestimmt werden kann [25]. Die kontrollierbaren Phasendimensionen der anorganisch-organischen Komponenten liegen in der Regel im Molekular- bis Nanometerbereich (< 5 nm). Die organischen Gruppen können eine Funktion als Netzwerkwandler (Alkyl, Aryl...), aber auch als Netzwerkbildner (Vinyl, Methacryl, Epoxi...), für ein zusätzliches organisches Netzwerk haben.

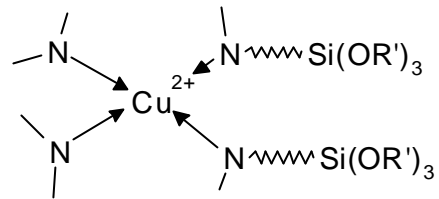
Da die Aushärtungstemperaturen niedriger sind als die Zersetzungstemperaturen der organischen Materialien, besteht die Möglichkeit zur Darstellung von Mehrkomponentenmaterialien. Der drastische Rückgang der Verdichtungstemperaturen bei organisch modifizierten Netzwerken im Vergleich zu rein anorganischen Netzwerken ist auf die Vergrößerung der Relaxationsmöglichkeiten durch Netzwerkwandlern zurückzuführen.

Eine weitere Möglichkeit der Modifizierung besteht in der Einarbeitung einer „dritten“ Komponente in die anorganisch -organische Matrix (Metalloxidpartikel, Tenside, Diphenole ...) [26]. Die Bindungsarten der anorganischen und organischen Komponenten folgen bekannten Bindungsprinzipien (Bild 3).

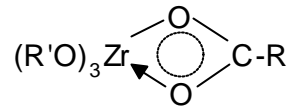
(a) Kovalente Bindung



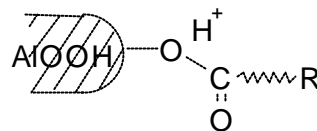
(b) Koordinative Bindung



(c) Ionisch/ koordinative Bindung



(d) Ionische Bindung/ Adsorption



R = methyl, alkyl, amino, epoxy, methacryloxy,  
vinyl oder verwandte Gruppen

R' = alkyl

Bild 3: Bindungstypen zwischen anorganischen und organischen Komponenten

Durch derartige zusätzliche Funktionen im Sol können somit die Eigenschaften der Schicht bestimmten Zielparametern angepasst werden. Im folgenden soll als Modellsystem die Reaktionsmöglichkeit von  $\gamma$ -Glycidyloxypropyltrimethoxysilan (GPTMS) näher untersucht werden

## 4.4 Reaktionen am $\gamma$ -Glycidyloxypropyltrimethoxysilan (GPTMS)

Das Vernetzungsprinzip eines mit einer Epoxidgruppe modifizierten Precursors soll im Folgenden am Beispiel von  $\gamma$ -Glycidyloxypropyltrimethoxysilan (GPTMS) erläutert werden.

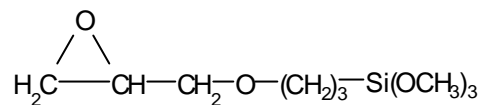


Bild 4: Struktur von  $\gamma$ -Glycidyloxypropyltrimethoxysilan [GPTMS].

GPTMS ist in der Lage sowohl ein anorganisches wie auch ein organisches Netzwerk auszubilden. Die anorganische Vernetzung erfolgt beispielsweise über den Sol- Gel Prozess durch Hydrolyse und anschließende Kondensation der Silanolgruppen unter katalytischer Anwesenheit von Protonen oder Hydroxidionen [27]. Im folgenden organischen Vernetzungsschritt werden die GPTMS - Hydrolysate über die Epoxidgruppe verknüpft, wobei durch Zusatz geeigneter Starter, wie z.B. 1-Methylimidazol (MI) unter Öffnung des Oxiranringes eine ionische Polymerisation zu einem Polyethergerüst eingeleitet wird.

Die Öffnung des Epoxides ist mit steigender Temperatur sowohl basisch als auch sauer katalysiert über eine  $\text{S}_{\text{N}}2$ -Reaktion möglich (Bild 5) [28].

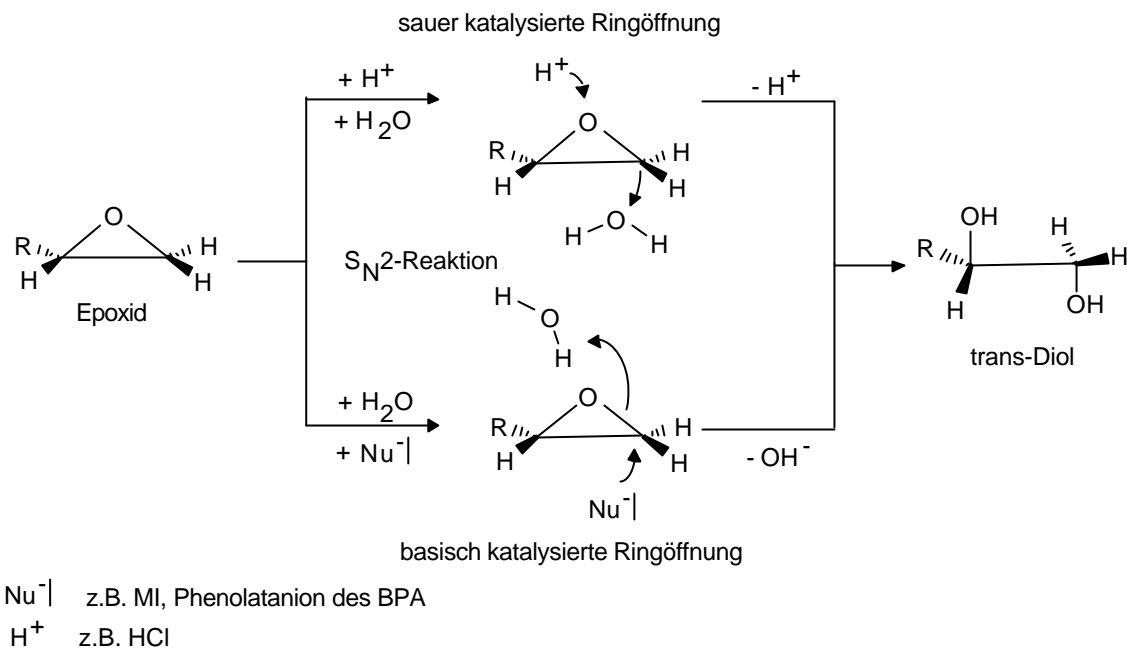


Bild 5: Schematische Darstellung der Epoxidringöffnung in wässrigen verdünnten Säuren bzw. Laugen zu trans-Diolen über eine  $\text{S}_{\text{N}}2$ -Reaktion

Die saure Katalyse erfolgt durch Protonenangriff auf den Sauerstoff des Epoxides, während bei der basischen Katalyse der Angriff des Nucleophils an den endständigen Kohlenstoff des Oxiranes erfolgt. Bei der sauer katalysierten Ringöffnung entsteht ein Diol. Die basische Ringöffnung kann zusätzlich zur Glykolbildung bei weiterer Reaktion des „in situ“ gebildeten sehr reaktiven  $\text{-O}^-$  als Nucleophil an einem benachbarten Epoxid zu einer Polyetherkette führen.

Untersuchungen an HCl-katalysierten Vorhydrolysaten des GPTMS haben gezeigt, dass ohne nucleophile Zentren in epoxihaltigen Hybridsystemen nur zu einem geringen Teil Ringöffnungen zu beobachten sind [29]. Durch Zusatz von Metallalkoxiden (z.B.  $\text{AlOR}_3$ ) bzw. geeigneter nucleophiler Starter, wie z.B. 1-Methylimidazol (MI), wird unter Öffnung des Oxiranringes eine Polymerisation der Epoxide zu einem Polyethergerüst eingeleitet [30, 31].

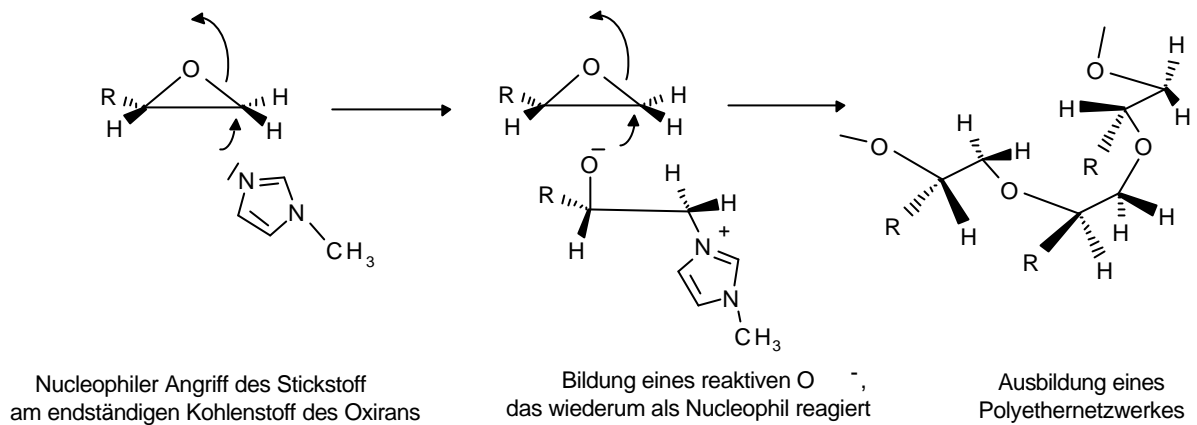


Bild 6: Basenkatalysierte organische Polymerisation von GPTMS mit MI als Starter

Eine weitere Möglichkeit anorganisch-organische Hybridmaterialien zu modifizieren ist die Copolymerisation. Dabei kommen sowohl Modifikationen des organischen wie auch des anorganischen Netzwerkes in Frage.

#### 4.4.1 Modifikationen des organischen Netzwerkes

Im Falle des GPTMS kommen als Copolymerisate für das organische Netzwerk Verbindungen in Frage, die mit dem Epoxidring reagieren können (z.B. Amine, Diepoxide ...).

Eine weitere Modifizierung des organischen Polymergerüsts ist durch die Kondensation der Epoxidgruppen mit aromatischen Diolen gegeben. Schon frühzeitig wurden aromatische Diole wie z.B. Bisphenol-A (2,2-Bis-(4-hydroxyphenyl)-propan BPA) oder Bisphenol-S (Bis-(4-hydroxyphenyl)-sulfon BPS) zusammen mit Epoxiden zur Darstellung von Epoxidharzen eingesetzt [32, 33].

Die Copolymerisation epoxifunktioneller organischer Verbindungen mit Bisphenol A als Harz wird z.B. als Basiskomponente für Beschichtungswerkstoffe mit guter Korrosions-Bewitterungsbeständigkeit eingesetzt [34, 35], als elektrische Isolatorschichten [36] oder aufgrund der guten Wasser und Chemikalienstabilität in Verbindung mit Lebensmittelechtheit als Innenbeschichtung für Getränkedosen und Babynahrungsbehälter eingesetzt [37, 38].

In der Diplomarbeit von H. Schirra wurde schwerpunktmäßig ein GPTMS/BPA System , das mit 1-Methylimidazol (MI) als ionischem Katalysator thermisch gestartet wird, untersucht und nach chemischen und physikalischen Methoden charakterisiert [31]. Es wurde festgestellt, dass der Initiator MI im System bereits bei Raumtemperatur zu einer Öffnung des Oxiranringes führt. Die für eine resultierende Abriebbeständigkeit bevorzugte Initiatorkonzentration bei Aushärtetemperaturen von 130°C (1h) liegt zwischen 5 und 10 Mol % MI. Schirra konnte weiterhin nachweisen, dass unter den getesteten Bedingungen (130°C, 1h) eine Reaktion des Epoxides mit phenolischen Hydroxygruppen (Eingesetztes Verhältnis 1:0,4) weitestgehend quantitativ erfolgt, eine vergleichbare Reaktion mit aliphatischen Alkoholen konnte jedoch nicht festgestellt werden.

MI + Bisphenol A (BPA)  $\longrightarrow$  Deprotonierung des phenolischen OH durch die Base MI  $\rightarrow$  Bildung eines reaktiven Nucleophil

= Reaktive nucleophile Zentren zur Reaktion mit dem Oxiranring des GPTMS

Durch die Anwesenheit zweier nucleophiler Zentren treten bei der Aushärtung (Temperaturbehandlung) des Systems zwei konkurrierende Reaktionen auf. Die Epoxipolymerisation kann sowohl über das MI, als auch das Phenolatanion eingeleitet werden. Genaue Untersuchungen des komplexen Polymersystems bezüglich der Reaktionsmechanismen sind nur halbquantitativ zu bestimmen, da es im IR und  $^{13}\text{C}$ -

NMR zu Überlagerungen der verschiedenen funktionellen Gruppen (Ether, OH-Banden) kommt.

In Bild 8 ist die strukturelle Modifizierung eines GPTMS- Epoxidharzes mit Hilfe eines aromatischen Diols (hier Bisphenol-A) schematisiert [39].

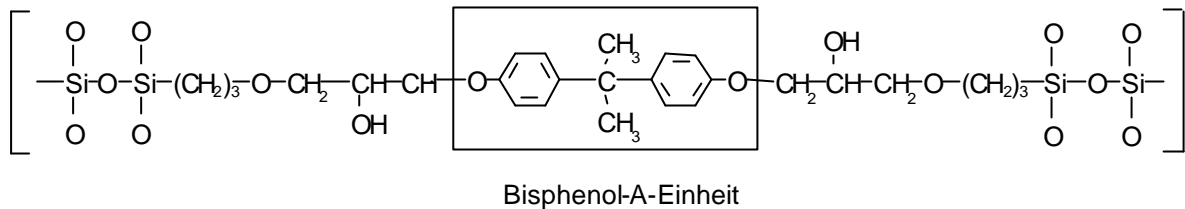


Bild 8 Strukturauszug eines mit Bisphenol-A modifizierten GPTMS-Epoxidharzes.

Materialstudien bezüglich der Kratz- und Abriebfestigkeiten (Taber Abraser, CS 10F, 500g/ Rolle, 1000 Zyklen) haben gezeigt, dass BPA-Gehalte zwischen 30 und 40 Mol% maximale mechanische Eigenschaften des Systems mit 15-20% Haze (Streulichtverlustmessungen) bezüglich der Abriebbeständigkeit aufweisen [31].

Eine weitere Möglichkeit die Epoxisilanmatrix zu beeinflussen besteht in der Modifikation des anorganischen Netzwerkes, z.B. durch den Einbau nanoskaliger Partikel. Über stabile Suspensionen können diese direkt über eine „in situ“-Silanisierung feinverteilt in das Sol-Gel-Netzwerk eingebaut werden.

#### 4.4.2 Stabilisierung anorganischer Partikel als Suspension

Einen interessanten Aspekt der Modifizierung des anorganischen Silannetzwerkes bietet der Einbau nanoskalischer Partikel in das Sol- Gel- System. Um Metalloxidpartikel homogen in anorganisch-organische Komposite einzubauen, ist eine möglichst agglomeratfreie Stabilisierung im Sol notwendig. Dies kann prinzipiell analog zum Stand der Technik der Suspensionsstabilisierung bei keramischen Materialien, d.h. sterisch (coaten der Partikel mit funktionellen Gruppen), elektrostatisch oder elektrosterisch erfolgen, was im folgenden kurz beschrieben ist.

An Ionengittern und Gittern aus kovalent verknüpften Raumnetzen sind die an der Oberfläche liegenden Atome koordinativ ungesättigt, sie besitzen „freie Valenzen“

Dadurch können strukturfremde Atome, Atomgruppen oder Ionen relativ fest gebunden werden (Chemisorption) [40]. Somit sind wirklich „saubere“ Oberflächen selten, da durch die Atmosphäre reaktionsfähige Partner, insbesondere Sauerstoff und Wasser angeboten werden. Viele Stoffe sind daher unter normalen Bedingungen von Oberflächenoxiden oder -hydroxiden sowie einer oder mehreren  $\text{H}_2\text{O}$ -Lagen bedeckt [41]. Durch diese Belegung wird der Charakter der Oberfläche entscheidend beeinflusst. Der Einbau von Partikeln in Sol-Gel Matrices bietet sich über eine stabile Suspension der Partikel an, die direkt zur Hydrolyse der Silane verwendet werden kann. Unter einer stabilen Suspension versteht man ein System aus einer festen und einer flüssigen Phase, wobei die feste Phase aus einzelnen Partikeln besteht, die Brownsche Molekularbewegungen durchführen und diesen Zustand unverändert beibehalten [42]. Zur Stabilisierung einer Suspension werden Dispergierhilfen eingesetzt. Dies sind oberflächenaktive Substanzen, die von den festen Partikeln adsorbiert werden und diese möglichst vollständig bedecken. Die Suspensionsstabilisierung kann sterisch, elektrostatisch oder elektrosterisch erfolgen (Bild 9) [43]:

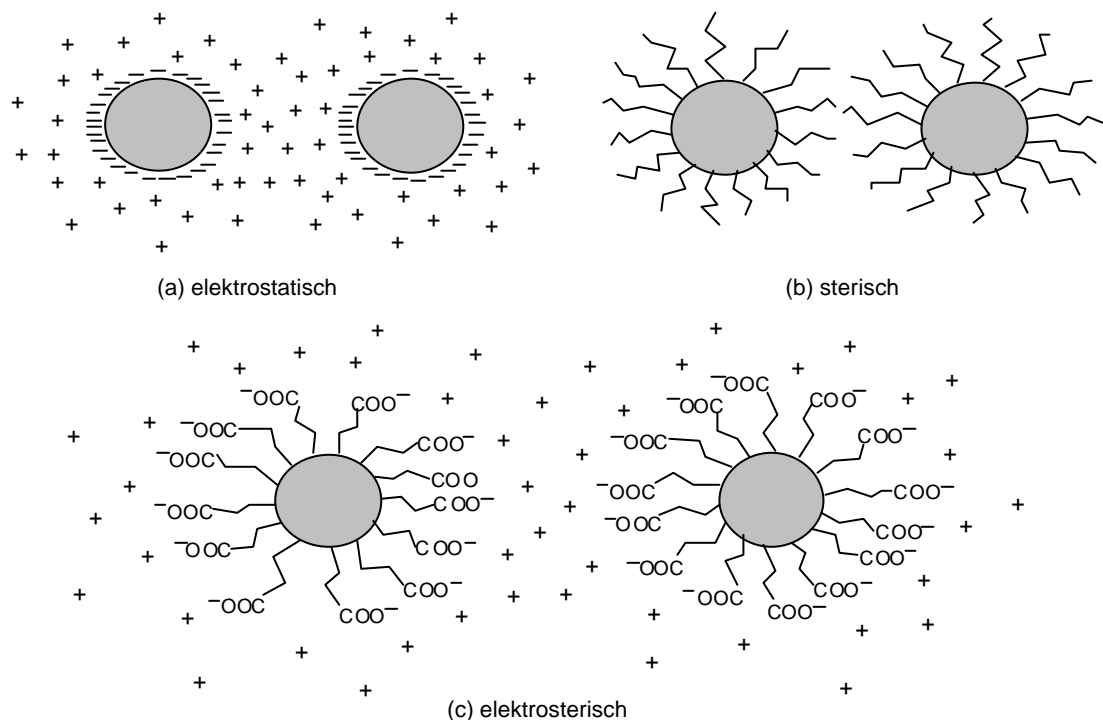


Bild 9: Schematische Darstellung der verschiedenen Stabilisierungsmechanismen (elektrostatisch, sterisch, elektrosterisch)



Bei der elektrostatischen Stabilisierung werden Ionen auf der Partikeloberfläche adsorbiert, die nach Dissoziation ihrer funktionellen Gruppen die Ladungsdichte und somit das Zeta-Potential der Partikeloberfläche erhöhen. Die Agglomeration und Ausflockung der Partikel wird durch die abstoßenden Coulombschen Kräfte zwischen gleich geladenen Teilchen unterdrückt. Dieser Stabilisierungstyp spielt meist nur in wässrigen Systemen eine Rolle. In organischen Lösungsmitteln ist die sterische Stabilisierung dominierend. Dabei werden nichtionische, oberflächenaktive Moleküle an der Partikeloberfläche adsorbiert bzw. chemisch angebunden, die aufgrund ihrer Größe durch sterische Kräfte die Partikel voneinander fernhalten. Wirken sterische und elektrostatische Kräfte zusammen spricht man von elektrosterischer Stabilisierung, wie beispielsweise bei der Adsorption organischer Polyelektrolyte, die neben der sterischen Abstoßung auch Ladungen ausbilden.

Die Stabilität einer Suspension ist von den verschiedensten Parametern abhängig, sowohl in Bezug auf das verwendete Pulver (Art, Größe, Oberfläche, Anzahl der Oberflächen-OH-Gruppen), als auch auf das verwendete Dispergierhilfsmittel zum Beschichten der Pulver (Chemische Struktur, reaktive Gruppen, Molekülgröße, Konzentration). Weiteren Einfluß auf die Reaktion haben die chemische Umgebung (Lösungsmittel, pH-Wert der Lösung) der Reaktanden sowie die physikalischen Parameter (Temperatur, Reversibilität des Beschichtungsprozesses) der Reaktion.

Der Einbau von Nanopartikel in Form von stabilen Dispersionen in Sol- Gel Matrices wurde bereits vielfach untersucht.

Für Brillenpolymere (CR 39) wurde ein Beschichtungssystem basierend auf 3-Glycidyloxypropyltrimethoxysilan (GPTMS), Tetraethoxysilan (TEOS),  $\text{Al}(\text{OEtOBu})_3$ , und nanoskaligem Böhmit entwickelt, das sich durch sehr gute Abriebbeständigkeiten im für diese Anwendung relevanten Trommeltest auszeichnet, wobei die sehr gute Kratzfestigkeit ( $10\text{ }\mu\text{m}$  Schichtdicke  $> 30\text{g}$  Ritzhärte) nachweislich durch den Einbau der Böhmitpartikel erreicht wird [44, 45, 46, 47]. Die hohe Abriebbeständigkeit wird neben der Funktion der nanoskaligen Partikel als anorganische Füller auch auf die katalytische Wirkung der Böhmitoberfläche auf die organische und anorganische Vernetzung erklärt. Durch die Lewissäureaktivität der  $\text{AlOH}$ -Oberflächen werden höhere anorganische Kondensationsgrade als in ungefüllten Systemen beobachtet. Desweiteren wird die

Epoxidpolymerisation bereits im Solzustand initiiert. Flexibilitätstests wurden mit diesem System nicht durchgeführt.

Auf Polycarbonat wurde ein transparentes Kratzfestsystem auf Basis von GPTMS/SiO<sub>2</sub> entwickelt, dass sich je nach Wahl des Starters sowohl durch UV-Strahlung (ionischer Starter) als auch durch thermische Härtung verdichten lässt. Das System zeigt nach 1000 Zyklen Taber- Abrader (DIN 52347/CS10F/5.4N) keine Kratzer im Lichtmikroskop. Im Hub-Schub Test DIN 52348 und im Sandrieseltest ASTM F735 wurden Trübungen von ca. 1.5% Haze gemessen [48]. Flexibilitätstests wurden mit diesem System nicht durchgeführt.

Sawaragi et al beschreiben in ihrer Offenlegungsschrift ein hochbrechendes System aus einem epoxifunktionalisierten Silan, bis zu 30 Gew% bisphenolischen Verbindungen und einem Metalloxidsol (Antimonoxid, Zinnoxid, Titanoxid), das durch Härtung auf einem transparenten Material einen transparenten Überzug mit ausgezeichneten Färbereigenschaften und guter Kratzfestigkeit (manueller Stahlwolltest) ergibt [49]. Flexibilitätstests oder Tiefziehversuche wurden mit diesem System nicht durchgeführt.

Weitere Modifikationen des anorganischen Netzwerkes können durch Reaktionen mit alternativen Metallalkoxiden ( $R_xSiO_{(4-x)}$ ,  $AlOR_3$ ,  $TiOR_4$ ,  $ZrOR_4$  ...) erreicht werden, die z.B. Eigenschaften wie den Brechwert oder die chemische Beständigkeit des Systems beeinflussen [47, 50]. Durch organische wasserabweisende Substituenten an einem Silan ist z.B. auch die Beeinflussung der Oberflächenenergie von Beschichtungen möglich, wodurch das Anschmutzverhalten von Oberflächen beeinflusst werden kann.

#### **4.4.3 Erzeugung von Niedrigenergieoberflächen in Sol-Gel-Matrices**

Niedrige Oberflächenenergien tragen zu verbesserten Ablaufeigenschaften von Wasser und verringertem Anschmutzverhalten bei [26]. Die hydrophoben und oleophoben Eigenschaften von Beschichtungen können durch fluororganische Verbindungen erhalten werden, die an der Oberfläche angereichert werden. In der C-F-Bindung werden die Elektronen sehr stark vom elektronegativen Fluor in Anspruch genommen.

Es kommt zu einer starken innermolekularen Absättigung, die zu geringen *van der Waalsschen* Kräften und damit zu geringen Wechselwirkungen mit anderen Molekülen führt [51]. Somit sind fluoriierte Verbindungen besonders gut geeignet um niedrige freie Oberflächenenergien zu erzielen.

In der Industrie vielfach verwendete Materialien zum Erzielen niedriger freier Oberflächenenergien sind Fluorpolymere (z.B. Teflon) [52, 53]. Transparente Fluormaterialien (Teflon AF), die aus fluoriierten Polyethern aufgebaut sind, sind wenig kratzfest, weisen aufgrund des intrinsischen Antihafteffektes Haftungsprobleme auf und sind sehr teuer.

Um kratzfeste, transparente Schichten mit niedriger freier Oberflächenenergie herzustellen, bietet sich der Einbau von fluororganischen Verbindungen in anorganisch - organische Komposite an.

Bei Nanishi et al. [54] werden fluoralkylhaltige (Meth-) Acrylat-monomere mit Silanmonomeren mit polymerisierbarem ungesättigtem Rest copolymerisiert. Die Schichten werden auf Aluminiumsubstraten aufgesprüht und 24 h bei RT getrocknet. Die Beschichtungen zeigen sehr hohe Kontaktwinkel gegen Wasser ( $>140^\circ$ ) und Paraffinöl ( $>120^\circ$ ). Die Verteilung des Fluors in der Schicht sowie Kratzfestigkeit und Schichtdicken sind nicht beschrieben.

Kasemann, Brück und Schmidt [55, 56] stellen durch den Sol -Gel -Prozeß anorganisch -organische Komposite her, bei denen Fluoralkylsilane in ein anorganisches Netzwerk copolymerisieren. Dabei wird Methacryloxypropyltrimethoxysilan (MPTS) vorhydrolysiert und mit Zirkontetrapropylat (ZTP) bzw. mit Zirkontetrapropylat/ Methacrylsäure versetzt. Zu diesem Vorkondensat gibt man nun die Silankomponente mit einem Perfluoralkylrest (z.B. 1H,1H,2H,2H,-Perfluorooctyltriethoxysilan (FTS)). Man erhält ein Sol, das sich sehr gut zum Herstellen von Schichten eignet. Langkettige polyfluorierte Alkylsilane wie FTS reichern sich in den Solen an der Grenzfläche Sol/ Luft an und senken die Oberflächenspannung der Sole (Tensidverhalten). Diese Anreicherung wird thermodynamisch durch Minimierung der Gesamtenergie des Systems gesteuert, wobei die fluoriierten Seitenketten die günstigsten Wechselwirkungsenergien an der Luftgrenzfläche liefern. Beim anschließenden photochemischen und/ oder thermisch induzierten Aushärtungsprozeß werden die Fluoralkylsilane über die Alkoxyfunktionen an das anorganische Grundgerüst chemisch gebunden. In den aus fluormodifizierten Solen

hergestellten Beschichtungen bleiben die Härte, Kratzfestigkeit und Transparenz des unmodifizierten Materials erhalten. Die Oberflächenanreicherung an FTS und damit das Auftreten niedriger freier Oberflächenenergien wird mittels ESCA und Kontaktwinkel-Messungen an den hergestellten Beschichtungen nachgewiesen. Die Kontaktwinkelwerte in Abhängigkeit von der FTS -Konzentration steigen dabei bis zu einem FTS -Gehalt von 3 Mol% stetig an und erreichen dann einen Grenzwert von ca. 115° (gegen Wasser) bei ca. 4 Mol% FTS in der ausgehärteten Schicht. Oberhalb der durch Messungen der Oberflächenspannungen im Sol bestimmten kritischen Mizellbildungskonstante (CMC) reichert sich FTS auch beim Beschichtungsprozeß an der Grenzfläche zum Substrat (Gehalt im Sol >3 Mol% FTS) an und verschlechtert das Benetzungsverhalten des Beschichtungsmaterials auf dem Substrat und die Haftung der Beschichtung.

Kasemann, Bersin und Schmidt [57] zeigen, dass das analoge Prinzip zur Herstellung von Niedrigenergieoberflächen auch auf ein Matrixsystem ausgehend von Methyltriethoxysilan MTEOS, Tetraethoxysilan TEOS und Kieselsol [58] übertragen werden kann. Dieses System hat im Gegensatz zur vorher beschriebenen Matrix organische Gruppen ausschließlich als Netzwerkwandler und kann somit als „Glas mit Methylgruppen als Netzwerkwandler“ bezeichnet werden. Dieses System erfordert wesentlich höhere Aushärtetemperaturen (z.B. 350°C) und zeigt ähnliche Kratz -und Abriebbeständigkeiten wie eine Floatglasoberfläche. Die Messungen der kritischen Mizellbildungskonstante (CMC) liegen bei Variation der Zugabe des FTS zwischen 2 und 3 Mol% FTS. Auch hier konnten die Transparenz, Haftung, Kratzfestigkeit und Härte des unmodifizierten Materials erhalten bleiben. Aus Kontaktwinkelmessungen und ESCA-Untersuchungen wird wiederum eine Oberflächenanreicherung an FTS nachgewiesen.

In der Diplomarbeit von S. Sepeur wurde ein System GPTMS/BPA/MI unter Einbau von Böhmitpartikeln und fluorierten Silanen auf die Fluorverteilung hin untersucht. Es hat sich gezeigt, dass ein GPTMS/BPA-System mit bis zu 40 Gew% nanoskaligem Böhmit modifiziert werden kann. Das Böhmit kann dazu auf zwei verschiedenen Wegen in die Matrix eingearbeitet werden. Zum einen wird das Pulver direkt in das GPTMS eingerührt und dispergiert nach Zugabe von Hydrolysewasser in die GPTMS-Matrix ein, zum anderen kann der Zusatz durch Herstellung einer stabilen Suspension erfolgen, die dann

zur Hydrolyse der Silane verwendet wird. Die Böhmitkonzentrationen ermöglichen den Einbau von Fluorsilanen von bis zu 7 Mol% ohne Benetzungsprobleme auf Glas im Vergleich zu böhmitfreien Systemen, die bereits im Bereich  $> 1\text{ Mol\%}$  Fluorsilan (FTS) Benetzungsprobleme aufweisen. Erklärt werden diese Effekte mit einer „in situ“ Beschichtung der eindispersierten Böhmitpartikel, die an der Oberfläche mit den fluorierten Silanen bedeckt werden. Die Affinität der fluorierten Verbindungen zur Partikeloberfläche scheint die des Matrixsilanes GPTMS zu übertreffen. Die erreichten Oberflächenenergien durch den Einbau der fluorierten Silankomponenten bei ausgehärteten Schichten liegt im Bereich von Teflon ( $< 20 \text{ mJ/m}^2$ ).

In der Diplomarbeit von P. Krämer wurde aufbauend auf die Ergebnisse von S. Sepeur über ESCA und TOF-SIMS-Analysen die Fluorsilanverteilung in 3-Glycidyloxypropyltriethoxysilan (GPTES) /Bisphenol S (BPS) - Systemen mit unterschiedlichen Fluorsilan- und Böhmitgehalten untersucht. Es hat sich gezeigt, dass sich ab einer Fluorsilankonzentration von 1 Mol% eine Sättigung der Oberfläche einstellt. Weiteres Fluorsilan wandert in den Bulk, wobei in böhmithaltigen Systemen eine Anbindung des FTS an die eindispersierten Partikel nachgewiesen werden konnte und somit auch bei Gehalten  $> 3,5 \text{ Mol\%}$  der fluorierten Komponente keine Benetzungs- und Haftungsprobleme auf Glas auftreten, während in böhmitfreien Systemen ab einem Gehalt  $> 1 \text{ Mol\%}$  eine Autophobierungsreaktion auftritt [59].

## 4.5 Verformen von Polymeren

Kunststoffe werden in der heutigen Technik vielfältig eingesetzt. Um den großen Ansprüchen an Form, Farbe und Materialeigenschaften gerecht zu werden, gibt es eine Vielzahl von Verarbeitungsverfahren von Kunststoffen (Bild 10) [60]

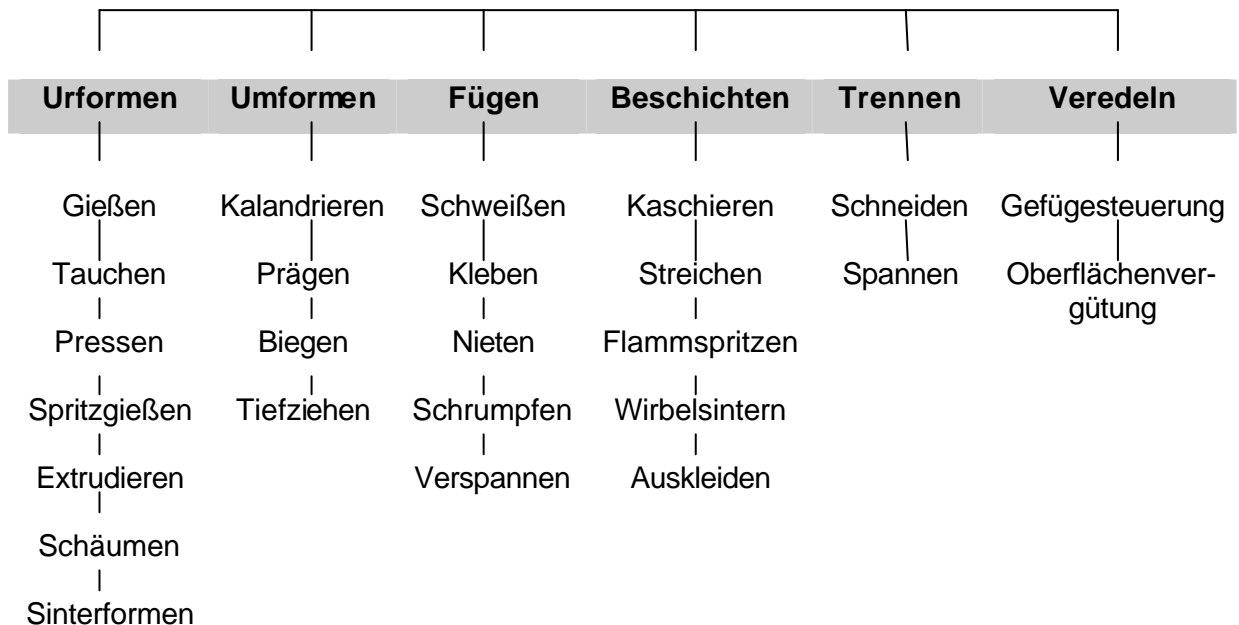


Bild 10: Einteilung der Verarbeitungsverfahren von Kunststoffen

Bei den Kunststoffen unterscheidet man die Urformen Thermoplaste und Thermoelaste. Thermoelaste können nur durch Polymerisation urgeformt werden. Beim Erwärmen über die Einfriertemperatur wird der Werkstoff thermoelastisch. Eine weitere Erwärmung hat nur thermische Zersetzung zur Folge. Bei Anwendung von sehr hohen Verformungskräften lässt sich der Werkstoff im thermoelastischen Bereich umformen, aber die Molekülketten werden mechanisch geschädigt.

Thermoplaste zeigen nach dem Erwärmen über die Glasstemperatur ebenfalls einen thermoelastischen Bereich. Beim weiteren Erwärmen werden sie aber thermoplastisch, d.h. bei der Verformung gleiten die Moleküle aneinander ab, ohne zerstört zu werden. Wird weiter erwärmt, so zersetzt sich der Werkstoff thermisch. Die einzelnen Zustände haben keine feste Temperaturgrenze, sie gehen allmählich ineinander über (Bild 11).

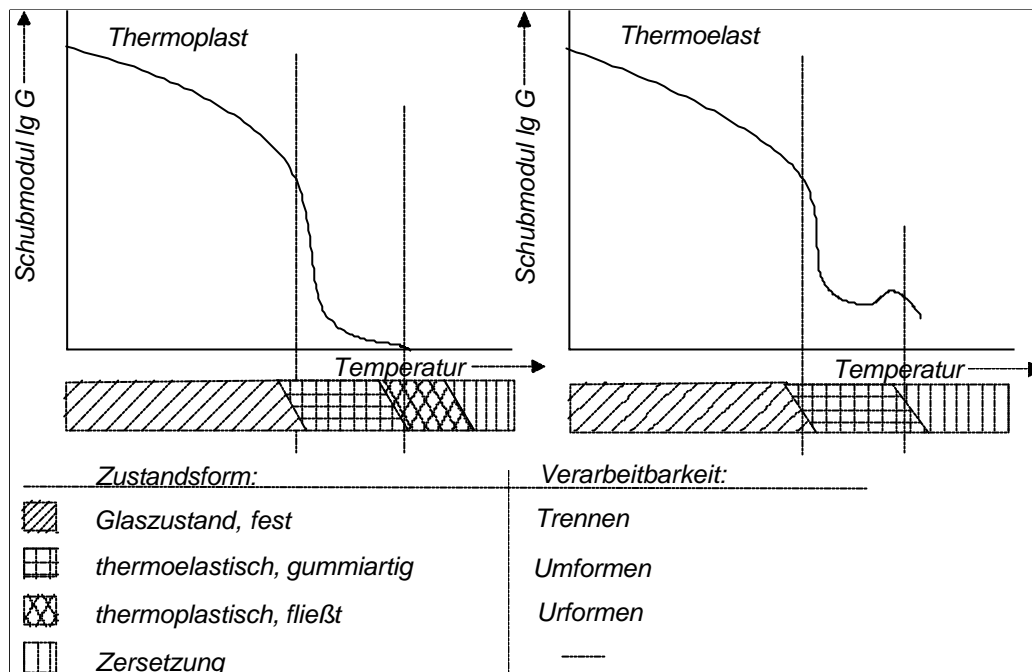


Bild 11: Zustandsform und Verarbeitbarkeit von Thermoelasten und Thermoplasten in Abhängigkeit von der Temperatur

Das Umformverhalten der Thermoplaste bzw. Thermoelaste wird von der Umformtemperatur und der Umformgeschwindigkeit beeinflusst. Die werkstoffliche Grundlage für das Umformen ist dadurch gegeben, dass der ursprünglich hartelastische Thermoplast durch Wärmezufuhr gummielastisch (thermoelastisch, Thermoelast) wird und in diesem Zustand mit relativ geringem Kraftaufwand umgeformt werden kann. Für jeden Werkstoff gibt es einen Bereich der günstigsten Umformbarkeit, der vom Strukturaufbau abhängt.

Durch Abkühlen unter Aufrechterhaltung der Formungskraft wird die Formänderung „eingefroren“, der Werkstoff wird wieder fest und formstabil. Im gummielastischen Werkstoffzustand erreichen die Dehnung und damit der mögliche Umformgrad ihren Höchstwert. Die Verarbeitbarkeit ist umso günstiger, je größer die Temperaturspanne zwischen Erweichungs- oder Einfrierbereich EF bei amorphen bzw. Kristallitschmelzbereich KT bei teilkristallinen Thermoplasten und dem plastischen Werkstoffzustand ist und je höher die erzielbaren Dehnungen in diesem Bereich liegen. Der E-Modul und die Zugfestigkeit geben Aufschluss über den Formänderungswiderstand, ein Maß für das Formänderungsvermögen ist die

Bruchdehnung. Das Formänderungsverhalten amorpher Thermoplaste ist in Bild 12 schematisch dargestellt.

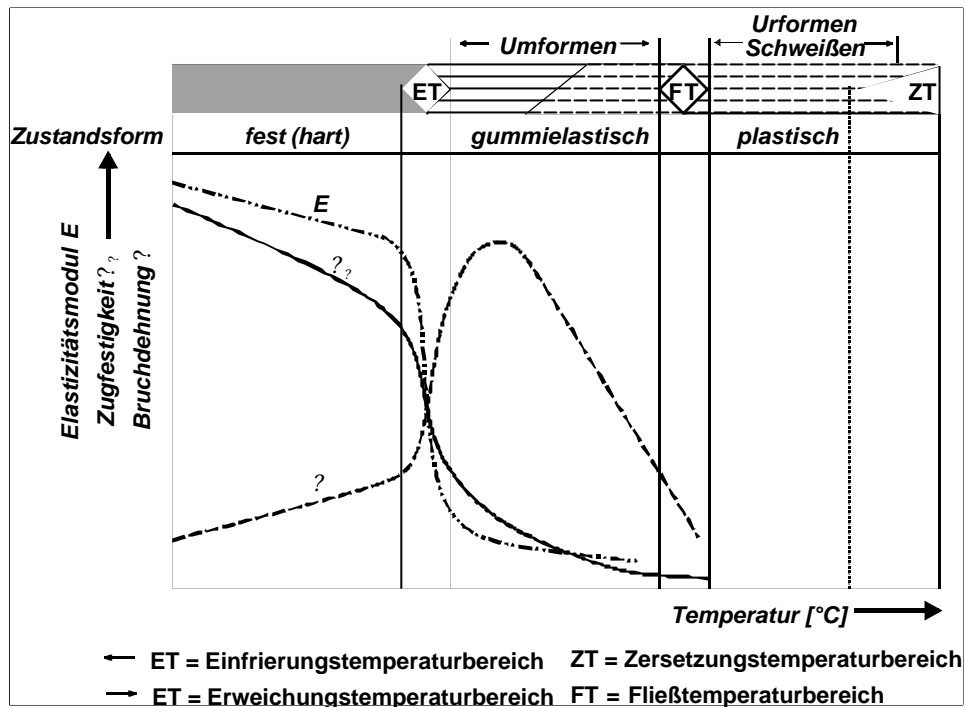


Bild 12: Formänderungsverhalten amorpher Thermoplaste

Bei den amorphen Thermoplasten unterscheidet man zweckmäßig drei Umformbereiche. Im Bereich I sind die höchsten Umformgrade erzielbar, aufgrund des starken Rückstellstrebens ist die Wärmeformbeständigkeit jedoch gering. Mittlere Umformgrade bei ausreichender Wärmeformbeständigkeit werden im Bereich II erzielt. Bei niedrigem Umformgrad ist im Bereich III das Rückstellbestreben gering und die Wärmeformbeständigkeit gut. In Tabelle 10 sind die Umformbereiche für einige wichtige amorphe Thermoplaste aufgeführt.



Tabelle 10: Umformtemperaturbereiche amorpher Thermoplaste (Abkürzungen siehe Abkürzungsverzeichnis)

Werkstoff	Umformtemperaturen in °C		
	Bereich I	Bereich II	Bereich III
ABS	100-120	120-135	135-150
AMMA	125-135	135-145	145-165
PMMA	130-140	140-150	150-170
PC	130-140	140-160	160-170
PS	95-115	115-125	125-135
PVC	90-105	105-120	120-150

Für das Umformen sind zahlreiche, arbeitstechnisch verschiedene Verfahren entwickelt worden. Ihre Anwendung wird durch die Gestalt des Formteiles, dessen geforderte Eigenschaften und durch wirtschaftliche Erwägung bestimmt. Fertigungstechnisch lassen sich die Umformverfahren in vier Grundgruppen einteilen (Tabelle 11) [61, 62]:

Tabelle 11: Grundverfahren der Umformtechnik für Thermoplaste

Gruppe	Verfahren	Merkmale
Biegeumformen	Abkanten Biegen Bördeln	Abwinkeln um gerade oder krumme Biegeachsen
Druckumformen	Prägen Rändeln Stauchen	Umformen unter Druckbeanspruchung bei Materialverdrängung
Zugumformen	Streckziehen	Umformen mit festem Niederhalter durch mechanische, pneumatische oder hydraulische Mittel
Zugdruckumformen	Tiefziehen	Umformen mit federndem Niederhalter durch mechanische Mittel

Das als *Vakuumformen* bezeichnete Streckziehen durch Saugen hat besondere Bedeutung in der Technik erlangt. Um die steigenden Anforderungen der Praxis zu erfüllen und eine weitgehend gleichbleibende Werkstoffdicke zu erzielen, wurden ein kombinierte Verfahren der Umformtechnik entwickelt, die man unter der Bezeichnung *Vakuumformtechnik* zusammenfasst. Hierbei unterscheidet man grundsätzlich zwischen dem Negativ- und dem Positivformen. Die Vorstreckung erfolgt mechanisch durch einen Formstempel oder pneumatisch durch Druckluft. Ein Beispiel für ein solches Verfahren ist in Bild 13 schematisch dargestellt.

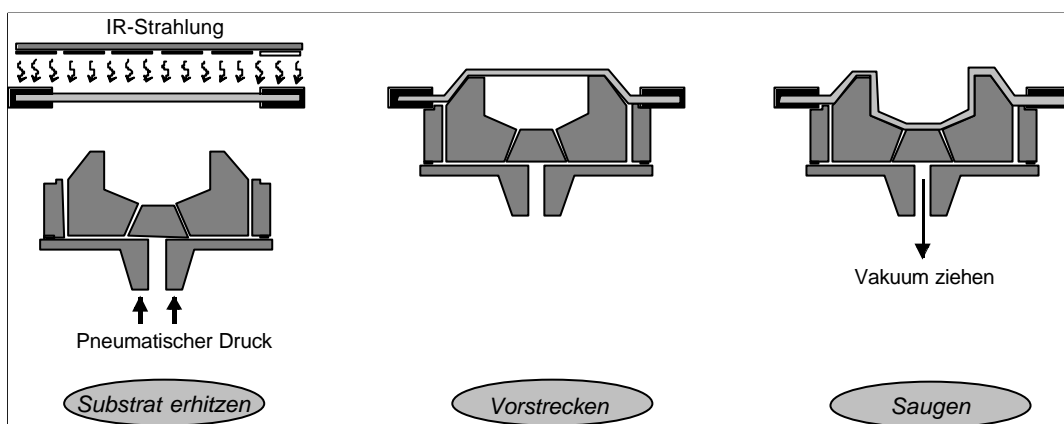


Bild 13: Saugen auf ein Positiv-Werkzeug mit mechanischem Vorstrecken

Den Verfahrensverlauf beim Umformen von Thermoplasten kann man in fünf Fertigungsschritte unterteilen. Dabei ergeben sich folgende Regeln und Gesichtspunkte für die Praxis der Durchführung [63].

1. *Zurichten der Halbzeuge:* Bedingt durch die Herstellung können im Halbzeug Spannungen eingefroren sein, die beim Erwärmen auf die Umformtemperatur ausgelöst werden und eine Maßänderung des Halbzeugs zur Folge haben. Durch entsprechendes „Tempern“ lässt sich der Schrumpf (ca. 2-3%) weitgehend vorwegnehmen. Das Zurichten geschieht durch spanende oder trennende Verfahren, wobei hinsichtlich der Schnittbedingungen und der Werkzeuggestaltung die Eigenschaften der Kunststoffe zu beachten sind.
2. *Erwärmen der Halbzeuge:* Wegen des verhältnismäßig geringen Wärmeleitvermögens darf der Kunststoff nicht zu schnell erhitzt werden. Das gesamte umzuformende Werkstoffvolumen ist gleichmäßig zu Erwärmen, ohne dass eine

thermische Schädigung der Oberflächenzonen des Halbzeugs eintritt. Abgestimmt auf die Halbzeugart und das vorgesehene Umformverfahren werden verschiedene Erwärmungsmethoden angewendet, wie Warmluft, Infrarotstrahlung, Flüssigkeiten, Heizelemente, Gasflamme.

Als Grundsatzregel gilt, das Halbzeug gleichmäßig in Oberfläche und Dicke zu erwärmen, damit lokale Streckungen vermieden und die Eigenschaften des Formteiles egalisiert werden. Ferner soll die Formung bei der höchstmöglichen Temperatur durchgeführt werden, bei der noch keine Werkstoffschädigung auftritt. Dadurch werden die plastischen Formungsanteile vergrößert und eine bessere Warmstandfestigkeit der Formteile erzielt. Außerdem sind größere Ziehtiefen und bessere Detailformungen möglich.

3. *Aufbringen der Formungskraft*: Die aufzuwendenden Formungskräfte sind relativ klein und liegen werkstoff- und temperaturabhängig zwischen 50 bis 20 kp/cm<sup>2</sup> und darunter. Die Werkzeuge können dementsprechend einfach und leicht gebaut sein. Die Formungskraft kann, je nach Verfahren mechanisch (Stempel, Werkzeug), hydraulisch (Flüssigkeit), pneumatisch (Blasen, Saugen) oder in Kombination dieser Möglichkeiten aufgebracht werden. Regel ist die Formung möglichst zügig durchzuführen.
4. *Abkühlen des Formteiles*: Unter Aufrechterhaltung der Formungskraft ist das Formteil im eingespannten Zustand gleichmäßig über den gesamten Querschnitt und nicht zu schnell soweit abzukühlen, bis die Formbeständigkeit erreicht wird. Die Abkühlgeschwindigkeit ist werkstoffabhängig und ist so einzustellen, dass keine zusätzlichen Spannungen eingefroren werden, die die Eigenschaften des Formteil negativ beeinflussen.
5. *Entformen des Formteiles*: Nach Erreichen der Formstabilität wird die Formungskraft weggenommen, das Formteil ausgespannt und gegebenenfalls noch nachbearbeitet. Es ist darauf zu achten, dass eine gleichmäßige Abkühlung des Formteiles bis auf Raumtemperatur stattfindet.

Aufbauend auf diesen grundsätzlichen Regeln zum Verformen von Thermoplasten durch Vakuumverformungsprozesse können zum Schutz der Oberfläche Materialien

auflaminiert oder beschichtet werden, die einen Einfluss auf die Gebrauchsfähigkeit der Formteile ausüben.

## 4.6 Verformbare Beschichtungssysteme

Um eine relativ abriebfeste oder chemisch inerte Oberfläche auf Thermoplasten mit minderwertigen Abriebfestigkeiten (z.B. ABS) zu gewährleisten, werden im Stand der Technik thermoplastische hochqualitative Polymere (z.B. Acrylate) in dünnen Oberflächenfilmen auf den Bulkpolymer auflaminiert. Diese Werkstoffverbunde sind dann aufgrund ihrer thermoplastischen Eigenschaften in entsprechenden Verformungsschritten zu verarbeiten, wobei die Oberfläche der verformten Bauteile von den hochwertigen Polymeren bestimmt werden. Nachteilig bei diesen Verbundwerkstoffen ist, dass die Abriebbeständigkeit eines Acrylatpolymeres nicht überschritten werden kann, so dass der Vorteil gegenüber einer reinen PMMA Platte nur im Preis des Gesamtverbundmaterials liegt.

Im Bereich von Folien und Laminatböden werden Beschichtungsmaterialien bestehend aus einer Kombination von UV-vernetzbaren polyfunktionellen Acrylat-Monomeren oder Oligomeren,  $\text{SiO}_2$  in Form kolloidaler Lösungen und methacrylfunktionellen Silane beschrieben, die nach UV Härtung zu abriebbeständigen Beschichtungen mit guter Haftung auf Polymeren und guten Flexibilitäten führen [64, 65].

Als verformbare Beschichtungsmaterialien werden in [66] Systeme basierend auf Acrylaten beschrieben, die durch Modifizierung mit  $\text{SiO}_2$ -Partikeln und Aminosilanen (über Michaeladdition an die Doppelbindung) zu einer Verbesserung der Abriebbeständigkeit der Beschichtungsmatrix gegenüber der üblichen PMMA-Matrix führen. Die Verbesserungen in der Abriebbeständigkeit gegenüber dem unbeschichteten Bauteil sind jedoch nur moderat (15% Haze nach 500 Zyklen Taber Abraser) und die Grenzen der Umformbarkeit nehmen mit Zunahme der Abriebbeständigkeit (Füllgrad an Anorganik und damit Härtezunahme) ab. Alle beschriebenen Materialien kombinieren Flexibilität mit einer erhöhten Abriebhärte gegenüber den beschichteten Polymeren nur bei einer Biegung des Substrates.

Ein Anwendungspatent der Fa. Kaldewei beschreibt die nachträgliche Verformung bereits beschichteter PMMA- Bauteile für den Sanitärbereich ohne nähere Angaben der Lackzusammensetzung, die verwendet wird [67].

Thermisch härtende Beschichtungsmaterialien, die eine wesentliche Erhöhung der Abriebbeständigkeit gegenüber PMMA hervorrufen, die über den Sol- Gel Prozess synthetisiert werden und die in einem Vakuumverformungsprozess tiefgezogen werden können, konnten im Stand der Technik nicht recherchiert werden.

Zusammenfassend kann festgestellt werden, dass bezüglich Abriebbeständigkeit in Verbindung mit Flexibilität Vorteile der organisch-anorganischen Kompositmaterialien gegenüber rein organisch bzw. anorganischen Beschichtungsmaterialien vorliegen. Hohe Verschleißfestigkeiten in Kombination von hohen Wasser- und Chemikalienbeständigkeit und Flexibilität können durch das Verhältnis von organischen zu anorganischen Strukturanteilen und über die Netzwerkdichte eingestellt werden. Zusätzliche Möglichkeiten zur Erhöhung der Abriebbeständigkeit bietet z.B. der Einbau nanoskaliger Partikel in die Komposite. Oberflächenfunktionalitäten, wie z.B. hydrophobes und oleophobes Verhalten können beispielsweise über den Einbau von fluorierten Silanen als Cokondensate ins Silannetzwerk erreicht werden. Mit Erhöhung des dreidimensional polymerisierbaren anorganischen Anteiles in den beschriebenen Kompositen nimmt die Flexibilität ab bzw. thermoplastische Eigenschaften organischer Polymerisate (Epoxi, Acryl ...), gehen durch dreidimensionale Verknüpfungen der anorganischen Netzwerkanteile in duroplastische Eigenschaften über, so dass Beschichtungssysteme, die eine erhöhte Abriebbeständigkeit gegenüber Polymeren aufweisen nur noch eine geringe Restflexibilität zeigen.

## 5 Zielsetzung

Ziel der vorliegenden Arbeit ist die Entwicklung einer abriebbeständigen, wasser- und chemikalienbeständigen Beschichtung auf der Basis anorganisch-organischer Komposite für PMMA- Oberflächen, die zur Vereinfachung der Verfahrenstechnik direkt in übliche Umformverfahren, am Beispiel des Vakuumverformens (Tiefziehen), integriert werden kann. Eine Beschichtung vor dem Umformen hat dabei den Vorteil, dass im Falle der anorganisch-organischen Komposite die zum Prozessablauf notwendige Energie zum Härten der Schicht genutzt werden kann.

Zum Erreichen einer tiefziehfähigen Kratzfestschicht für PMMA müssen mehrere Grundvoraussetzungen an ein Schichtsystem gestellt werden. Zum Erhalt der großen Variationsbreite der Farben und des optischen Eindrucks des PMMA muss die Transparenz der Schicht und ein Oberflächenglanz vergleichbar dem des PMMA gewährleistet sein. Aufgrund der geforderten Langlebigkeit und des Abriebverhaltens einer Schicht auf der PMMA- Oberfläche muss eine sehr gute Haftung der Schicht auch nach dem Tiefziehen vorhanden sein. Die ausgewählten Beschichtungssysteme sollen in ihrer Abriebbeständigkeit dem Substratmaterial wesentlich überlegen sein. Ebenso soll die gute Chemikalien- und Wasserstabilität des PMMA durch die Beschichtung nicht verschlechtert werden.

Um die Zielsetzungen zu erfüllen, sollen ausgehend von anorganisch-organischen Kompositsystemen notwendige Modifizierungen in Bezug auf die Zusammensetzung der Schicht, als auch in Bezug auf die Prozesstechnik durchgeführt werden, so dass eine tiefziehfähige Kratzfestschicht erreicht werden kann, die in den heutigen Stand der Technik der Vakuumverformungstechnik ohne großen Aufwand an Zeit und Kosten integriert werden kann.

## 6 Ergebnisse

Aufbauend auf dem Stand der Technik wurde in Voruntersuchungen anhand des Modellsystems  $\gamma$ -Glycidyloxypropyltrimethoxysilan (GPTMS) / Bisphenol A (BPA) / 1-Methylimidazol (MI) grundlegende Untersuchungen bezüglich der Haftung auf PMMA, der Abriebbeständigkeit und der Wasserbeständigkeit des Systems durchgeführt. Anschließend wurde eine Systemoptimierung bezüglich essentieller praxisrelevanter Schichteigenschaften wie Wasser- und Chemikalienbeständigkeiten (in Anlehnung an Sanitärnormen), UV-Stabilitäten, Erhöhung der Abriebfestigkeit und Haftoptimierung durchgeführt. Im zweiten Teil der durchgeführten Untersuchungen wurde anhand einer Laboranlage eine Vorauswahl der Bedingungen zum Tiefziehen von PMMA- Bauteilen erarbeitet.

### 6.1 System $\gamma$ -Glycidyloxypropyltrimethoxysilan (GPTMS) / Bisphenol A (BPA) als Ausgangssystem

Zur Entwicklung einer abriebfesten, wasser- und chemikalienbeständigen Schicht auf PMMA wurde in ersten Versuchen ein Modellsystem aus GPTMS/BPA (Molverhältnis 1:0,4) untersucht. Dieses System hat in früheren Untersuchungen zu sehr resistenten Schichten geführt, die außerdem eine gute Kratzfestigkeit aufweisen [1, 31].

Ähnliche organische Polymernetzwerke, wie in der Verknüpfung von Epoxisilanen mit Bisphenol A findet man in rein organischen Epoxi-Bisphenol A-Harzen die u.a. zur Innenbeschichtung von Lebensmittelbehältern eingesetzt werden [36, 37]. Dadurch ist prinzipiell gewährleistet, dass aufgrund des inerten organischen Netzwerkes der Kompositschicht mit hohen Wasser- und Chemikalienbeständigkeiten, aber auch mit einer durch die Lebensmitteltauglichkeit universellen Einsetzbarkeit des Beschichtungswerkstoffes gerechnet werden kann. Entsprechende Tests müssen je nach Anwendung spezifisch durchgeführt werden und waren nicht Bestandteil dieser Arbeit.

Ein verfahrenstechnisch interessanter Aspekt bei der Vorauswahl des Systems sind die Aushärtezeiten des Systems. Es hat sich gezeigt, dass durch basische Starter (z.B. MI,



Aminosilanen...) auch bei relativ hohen Konzentrationen (5-10 Mol%) bei 130°C Zeiten von mindestens 1 h zur vollständigen Aushärtung des Systems notwendig sind [31], was eine große Variationsbreite in der Aushärtekinetik Temperatur/ Zeit lässt, um das System den Bedingungen eines Vakuumverformungsprozesses anzupassen (170-190°C, 5-10 min).

Die Darstellung der Beschichtungsmaterialien (Sole) erfolgte zur Hydrolyse und Kondensation, wie in Kapitel 4 beschrieben durch stöchiometrische Vorhydrolyse des GPTMS (1 Mol H<sub>2</sub>O pro Mol Alkoxyfunktion des GPTMS) mit 0,1 N HCl. Nach zweistündigem Rühren wurden die Sole mit Bisphenol A versetzt (Molverhältnis GPTMS : BPA = 1 : 0,4) und mit Isopropoxyethanol (IPE) auf einen Feststoffgehalt von 40% verdünnt. Nach vollständigem Auflösen des BPA wurde 5 Mol% (bzgl. Epoxi) 1-Methylimidazol als Starter und 0,5 Gew% Byk 306 (Verlaufsadditiv der Firma Byk - Chemie) als Verlaufsmittel zugesetzt und innerhalb weniger Minuten beschichtet [2, 31]. Als Substrate wurden 10X10 cm große PMMA-Platten verwendet. Die Herstellung der Beschichtungen erfolgte mittels Schleuderbeschichtung (Spin coating) bei Raumtemperatur. Die Aushärtung erfolgte bei 130 °C 1 h im Trockenschrank. Damit sich die Proben bei einer Aushärtetemperatur von 130°C nicht verziehen (> T<sub>g</sub> von PMMA) wurden die Proben im Ofen auf Glasplatten gelegt, nach 1 h langsam auf < 90°C abgekühlt und danach erst entnommen. Es hat sich gezeigt, dass durch diese Methode auch bei Temperaturen > T<sub>g</sub> des PMMA keine Verformung der beschichteten Platten erfolgte.

Zur Auswertung der Schichteigenschaften ist eine gute Haftung der Schicht auf dem Substrat PMMA eine Grundvoraussetzung, um reproduzierbare auswertbare Ergebnisse zu erhalten. Aus diesem Grund wurde in ersten Versuchen die Haftung des Systems bei variierenden Vorbehandlungsmethoden untersucht.

### **6.1.1 Vorbehandlung des PMMA**

Zur Überprüfung der Haftung auf PMMA-Substraten wurden wie oben beschrieben GPTMS/BPA/MI-Sole im Molverhältnis 1:0,4:0,05 hergestellt. Jedes Substrat wurde vor den jeweiligen Vorbehandlungsmethoden mit Ethanol vorgereinigt. Die Haftung wurde jeweils durch Gitterschnitt (GT) [68] und Tape-Test (TT) [69] bestimmt.

Der Gitterschnitt ist dabei sehr gut nach der DIN zu charakterisieren, während es sich zeigt, dass beim Tape-Test meist keine Abstufungen zu erkennen sind, d.h. entweder haftet die Schicht mit Tape-Test 0 oder reißt ab mit Tape-Test 5. Dabei ist das Abreißen der Schicht meist nicht einmal im Bereich des Gitterschnittes, wodurch trotz eines unbeschädigten Gitterschnittes ein Ablösen im Randbereich des Tape-Streifens zu sehen ist. Bei manchen Proben (Beschreibung in Tabelle 12) ist die Haftung so schlecht, dass ganze Schichtteile folienartig abgezogen werden können.

Um eine Übersicht in dieses unkonventionelle Verhalten der nichthaftenden Schichten zu bekommen und damit eine abgestufte Auswertung zu ermöglichen, wurde der Tape-Test TT 5 in a, b und c unterteilt. Eine Übersicht über diese Aufteilung gibt Tabelle 12.

Tabelle 12: Übersicht über die Aufteilung des Tape-Test 5 in die Bereiche a, b und c

TT 5	Erläuterung zur Nomenklatur
a	Abgerissenes Schichtstück ist kleiner als die aufgeklebte Tape-Fläche
b	Abgerissenes Schichtstück ist etwa gleich der aufgeklebten Tape-Fläche (? 10%)
c	Abgerissenes Schichtstück ist größer als die aufgeklebte Tape-Fläche

Die zu den Haftungsuntersuchungen erhaltenen Ergebnisse bei variablen Vorbehandlungsmethoden sind in nachfolgender Tabelle zusammengefaßt

Tabelle 13: Zusammenfassung der Versuche zur Überprüfung der Haftung auf PMMA-Substraten mit GPTMS/BPA/MI-Schichten (1:0,4:0,05) anhand Gitterschnitt und Tape-Test (Gt 0, TT 0 =sehr gute Haftung; Gt 5, TT 5 = Ablösung der Schicht; a, b ,c = Spezifizierung für TT 5 (siehe Kap.6.1.1)) mit variierenden Vorbehandlungsmethoden der PMMA-Substrate, Schichtdicken 12 µm, Abkürzungen siehe Abkürzungsverzeichnis

Vorbehandlungsmethode	Gitterschnitt Gt X (X=)	Tape-Test TT X (X=)
ohne Vorbehandlung	5	5c
2 min Ar-Plasma, 2 min O <sub>2</sub> -Plasma (Parameter siehe Exp. Teil)	0-1	5b
4 min O <sub>2</sub> -Plasma (Parameter siehe Exp. Teil)	0-1	5a
8 Stunden kochen in 2 molarer NaOH, zur Umesterung der Estergruppen am PMMA	0-1	5b
Vorspülung in der Spülmaschine	5	5c
Anätzung der Oberfläche mit Aceton, HNO <sub>3</sub> , Toluol (10 min Einlagerung, RT)	5	5c
Primer mit APTMS, Mercaptosilan, MPTS, GPTMS (2% in 1-Butanol, Spincoating 300 U/ min, 10 sec, 10 min 130°C)	5	5c
Mechanisches Anrauen mit Schmirgelpapier (Körnung 800)	0-1	0-1
Koronavorbehandlung (Rollelektrode) (Parameter siehe Exp. Teil)	0-1	5a

In Tabelle 13 ist die Übersicht der Vorbehandlungsmethoden mit den ersten Untersuchungen der Haftung durch Gitterschnitt und Tapetest des Systems GPTMS/BPA/MI zusammengestellt. Der Gitterschnitt zeigt, dass Plasma, Corona mechanisches Anrauen und die Umesterung einen Effekt auf die Haftung mit GT 0-1 haben, während die anderen aufgeführten Vorbehandlungen keinen Effekt zeigen (GT 5). Eine weitere Information über die Haftung bietet der Tape-Test. Wie man aus den Werten erkennen kann, wurde einzig bei mechanischem Aufräumen sehr gute Haftung mit TT 0-1 erzielt. Mit Koronavorbehandlung und O<sub>2</sub>-Plasma konnte mit TT 5a zumindest eine teilweise Haftung auf den PMMA-Substraten erhalten werden.

Da durch mechanisches Aufrauen die Oberfläche zu stark beschädigt wird und die Vorbehandlung mit einer Corona-Rollelektrode aufgrund der manuellen Vorbehandlung nicht immer zu reproduzierbaren Ergebnissen geführt hat, wurde eine 4 min O<sub>2</sub>- Plasma-Vorbehandlung als Standardvorbehandlung eingesetzt. Kontaktwinkelmessungen mit einem Goniometer gegen H<sub>2</sub>O<sub>deion</sub> haben gezeigt, dass durch die Plasmabehandlung der Kontaktwinkel (KW) der PMMA Oberfläche von 68° auf 35° gesenkt wird. Die Hydrophilie der Oberfläche ist proportional der entstandenen Haftzentren, was auch zu einem guten Benetzungsverhalten der Sole führt.

Im weiteren Vorgehen wurde neben einem Eignungstest der Schicht auf mechanische und chemische Eigenschaften hin eine Haftungsoptimierung bei Plasmavorbehandlung durch Variation der Systemzusammensetzung durchgeführt. In ersten Untersuchungen wurde der BPA-Gehalt variiert und der Einfluss von Schichten auf die Haftung in Korrelation mit mechanischen und chemischen Eigenschaften überprüft.

### **6.1.2 Variation des BPA-Verhältnisses**

Zur Untersuchung des Einflusses des Bisphenolgehaltes von Schichten des Systems GPTMS/BPA/MI auf Haftung, Ritzhärte, Abriebbeständigkeit und Wasserstabilität wurden GPTMS/BPA/MI-Sole mit variierenden Gehalten an BPA hergestellt (von GPTMS:BPA = 1:0 bis GPTMS:BPA = 1:1 in mehreren Schritten), Schichten hergestellt und charakterisiert. Die Hydrolyse erfolgte 2 h durch 0,1 N HCl in stöchiometrischem Verhältnis zu den Si-O-R-Gruppen., d.h. pro Mol Si-O-R-Gruppe wird dem System 1 Mol Wasser zugeführt. Es wurde durch den Gehalt an Lösungsmittels (Isopropoxyethanol) ein Feststoffgehalt von 40% eingestellt, so dass nach der Beschichtung durch Spincoating bei gleichen Parametern (300 U/min, 10 sec) die Schichtdicken im gleichen Größenordnungsbereich lagen, so dass Unterschiede in den Eigenschaften der Schichten nur durch den BPA-Gehalt zu erklären sind.

Nach Zugabe des MI (5 Mol%) und des Byk 306 (0,5 Gew%) wurden neben plasmabehandelten 10X10 cm PMMA-Substraten auch Objektträger beschichtet.

Die Herstellung der Beschichtungen erfolgte mittels Spincoating (PMMA-Substrate) bzw Dip Coating (Objektträger) bei Raumtemperatur. Die Aushärtung erfolgte bei 90°C (PMMA) und 130°C (OT, PMMA) 1h in einem Trockenschrank.

### 6.1.3 Haftungsuntersuchungen

Die Haftung der Beschichtungen mit variierendem BPA-Gehalt auf 10X10 cm-PMMA-Substraten wurde mittels Gitterschnitt (GT) und Tape-Test (TT) bestimmt. Die Schichtdicken der Proben lagen bei ca. 15µm.

Tabelle 14: Zusammenfassung der Versuche zur Überprüfung der Haftung auf PMMA-Substraten mit Schichten des Systems GPTMS/BPA/MI mit variierendem BPA-Gehalt anhand Gitterschnitt und Tape-Test (GT 0, TT 0 =sehr gute Haftung; GT 5, TT 5 = Ablösung der Schicht; a, b ,c = Spezifizierung für TT 5 (siehe Kap.6.1.1))  
Schichtdicken 15 µm

BPA-Gehalt GPTMS(1)/BPA(X) X=	Aushärtung bei 90°C		Aushärtung bei 130°C	
	GT	TT	GT	TT
0 (ohne BPA)	3	4-5	2	2
0,1	0-1	5a	0-1	4-5
0,2	0-1	5b	0-1	5a
0,3	0-1	5c	0-1	5a
0,4	0-1	5c	0-1	5a
0,5	3	5c	2-3	5c
0,8	5	5c	5	5c
1	5	5c	5	5c

Aus Tabelle 14 erkennt man, dass mit steigendem Gehalt an BPA die Haftung der Schichten abnimmt. Bei einer Aushärtetemperatur von 90 °C nimmt die Haftung von 0% BPA mit GT/TT 3 / 4-5 auf 5/5c bei einem Molverhältnis von GPTMS:BPA = 1:1 ab. Bei einer höheren Aushärtetemperatur von 130°C wird insgesamt eine bessere Haftung erzielt, was auf die bei höheren Temperaturen bessere chemische Anbindung durch Ausbildung von mehr Haftzentren der Schichten an die Oberfläche zu erklären ist.

Der für diese Versuchsreihe beste Wert für die Haftung liegt bei reinem GPTMS bei 130°C gehärtet mit TT 2. Mit nur 10 Mol% BPA geht die Haftung auf GT 0-1/ TT 5a zurück. Steigt der BPA-Gehalt weiter an, geht auch bei der Härtung bei 130°C die

Haftung der Schichten auf dem PMMA vollständig verloren, so dass man ab einem Verhältnis GPTMS:BPA=1:0,5 die Schicht folienartig abziehen (TT 5c) kann.

Um die Tauglichkeit des GPTMS/BPA/MI-Systems für die Zielsetzung der Arbeit anhand weiterer Anforderungen zu überprüfen und die zur Haftungsoptimierung vorgegebenen Parameter zu bestimmen, wurden die Schichten mit variierendem Gehalt an BPA im weiteren auf chemische und mechanische Eigenschaften hin untersucht.

#### **6.1.4 Untersuchung der Wasserstabilität**

Zur Überprüfung der chemischen Stabilität wurden erste richtungsweisende Versuche mit Einlagerungstests von beschichteten PMMA-Substraten durchgeführt. Um für die vorliegende Arbeit einen einfachen Test zur Bestimmung der Wasserstabilität zu erhalten, wurden die Proben in  $\text{H}_2\text{O}_{\text{deionisiert}}$  eingelagert. Die Temperatur des Wassers beträgt während der Einlagerungszeit  $75^\circ\text{C}$ , was eine maximal in einem PMMA-Sanitärbauteil erreichte Temperatur simulieren soll. Als Kriterium wurde die Zeit bis zum Ablösen bzw. Einreißen der Schicht notiert. In den Vorversuchen sollte eine Mindestbelastbarkeit von 10 Tagen gegeben sein. Die Ergebnisse sind in Bild 14 zusammengefasst.

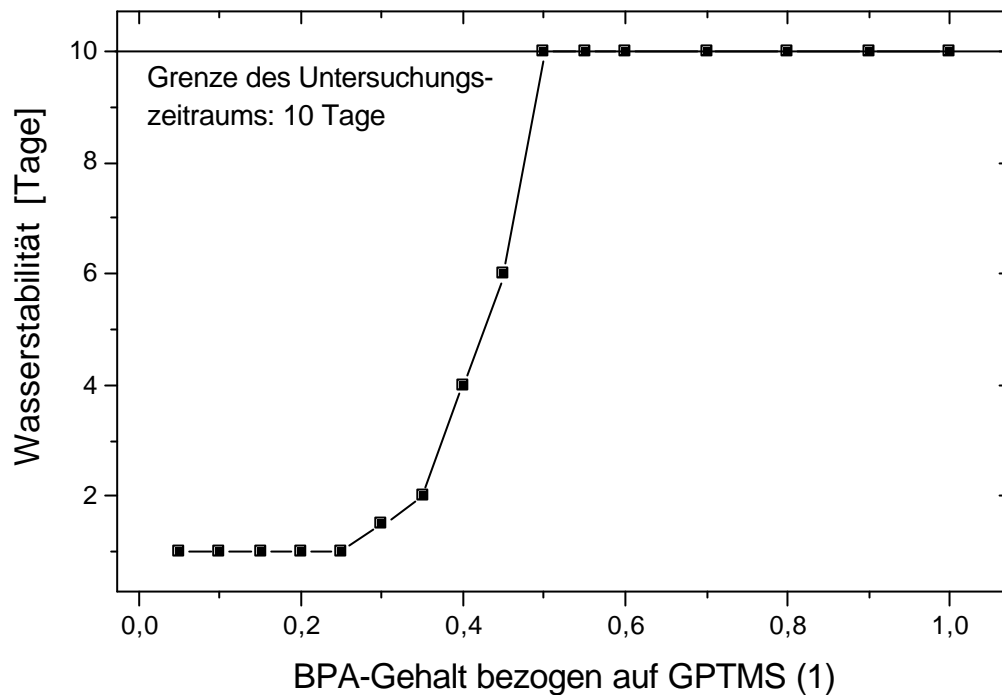


Bild 14: Wasserstabilität des Systems GPTMS(1)/BPA(X)/MI(0,05) mit variierendem Gehalt an BPA. Die Vorhydrolyse des GPTMS erfolgte stöchiometrisch zu den hydrolysierbaren Gruppen (1 st) mit 0,1 N HCl. Die Schichtdicken der vermessenen Schichten liegen zwischen 16 und 18  $\mu\text{m}$ . Bedingungen:  $\text{H}_2\text{O}_{\text{deion}}$ , 75°C, Prüfdauer 10 Tage, Ablösung oder Einreißen der Schicht als Kriterium

Aus der Auftragung in Bild 14 erkennt man, dass auch die Wasserstabilität stark vom BPA-Gehalt abhängt. Die Vorgabe von 10 Tagen ist dabei erst ab einem GPTMS/BPA-Verhältnis von 1:0,5 erreicht. Eine Erklärung für diesen Verlauf ist in der stärkeren Hydrophobierung der Matrix durch den höheren Gehalt an aromatischen Ringen zu finden.

Aus den Ergebnissen ist zu erkennen, dass es möglich ist, mit dem System GPTMS/BPA/MI die geforderten Bedingungen an die Wasserstabilität zu erfüllen. Genaue Mechanismen und weitere Faktoren, die die Wasserstabilität beeinflussen bzw. verbessern, müssen in Korrelation zur Haftung auf den Substraten im Weiteren durch Variation der Schichtzusammensetzung gefunden werden.

### 6.1.5 Ritzhärteuntersuchungen

Zur Bestimmung der mechanischen Eigenschaften wurden Ritzhärteuntersuchungen (1g bis 30 g) mit einem Vickersdiamanten durchgeführt. Dazu wurden neben PMMA-Substraten mittels Dip-Coating auch Proben auf Glasobjektträgern angefertigt, die zur Bestimmung der Vickershärte herangezogen wurden. Es hat sich gezeigt, dass auf den PMMA-Substraten Ritzungen aufgrund der weichen Beschaffenheit des PMMA und der gegenüber Glas oder keramischen Schichten auch weichen Beschaffenheit der Schicht nicht zu sehen waren. Eindrücke in der Schicht konnten zwar erkannt werden, aber auch bei tiefen Eindrücken war nicht zu erkennen, ob das Substrat beschädigt wurde.

Bei der Messung auf Glas konnte der Ritz besser optisch charakterisiert werden. Die minimal zu messende Ritzhärte ist 1g. Dies entspricht dem Gewicht des Probentellers an der Ritzhärteanlage.

Ritzhärtemessungen auf reinem PMMA haben gezeigt, dass PMMA eine Vickershärte < 1g hat und so nicht in den Bereich des Messgerätes fällt. Bei der Ritzhärtemessung wurde darauf geachtet, dass gleiche Schichtdicken vermessen wurden, um den Einfluss der Schichtdicke auf die Ritzhärte auszuschließen. Die Schichtdicke wurde profilometrisch bestimmt (siehe experimenteller Teil).

Die Ritzhärtemessungen zur Bestimmung der Vickershärte erfolgten auf den Objektträgern mit Schichtdicken zwischen 16 und 18  $\mu\text{m}$  (Bild 15).



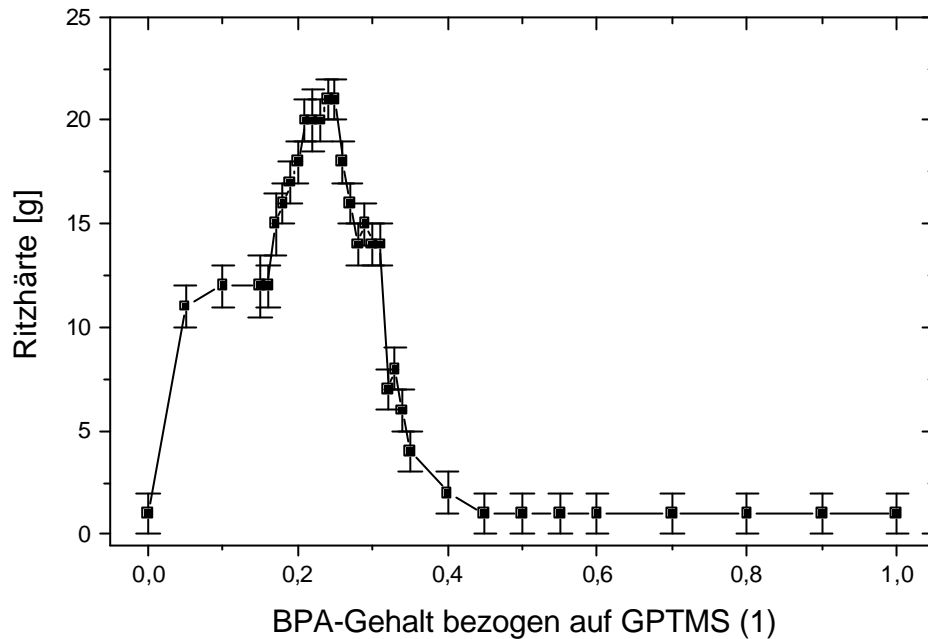


Bild 15: Ritzhärtemessungen an Schichten des Systems GPTMS (1)/ BPA (X)/ MI (0,05) mit steigendem Gehalt an BPA. Die Vorhydrolyse des GPTMS erfolgte stöchiometrisch zu den hydrolysierbaren Gruppen (1 st) mit 0,1 N HCl. Die Schichtdicken der vermessenen Schichten liegen zwischen 16 und 18  $\mu\text{m}$

Aus der Auftragung erkennt man eine deutliche Abhängigkeit der mechanischen Eigenschaften des Systems GPTMS/BPA/MI vom Gehalt an BPA. Eine reine Schicht aus GPTMS und MI, also ohne BPA (1:0,05) zeigt unter den gegebenen Bedingungen eine Ritzhärte unter 1g. Mit steigendem BPA-Gehalt steigt die Ritzhärte bis zu einem Verhältnis GPTMS:BPA = 1:0,25 an und erreicht dort ihr Maximum bei 21g. Eine weitere Erhöhung des BPA-Gehaltes führt wieder zu einem Abfallen der Ritzhärten bis bei einem Verhältnis von GPTMS:BPA = 1:0,45 wieder die Meßgrenze von 1g erreicht wird. Da die Ritzhärte nicht auf PMMA-Substraten eingesetzt werden kann, wurde als weiterer Test zur Untersuchung der mechanischen Eigenschaften des Systems Taber-Abraser-Tests durchgeführt.

### 6.1.6 Untersuchungen der Abriebbeständigkeit

Zur weiteren Charakterisierung der Oberflächeneigenschaftsänderung durch die Beschichtung bzw. durch Variation des BPA-Gehaltes wurde mittels einem Taber-

Abraser das Abriebverhalten von unbeschichtetem und beschichtetem PMMA untersucht. Zur Charakterisierung wurde der Streulichtverlust (Haze) der Proben nach der Taberbehandlung mittels eines Streulichtmessgerätes der Fa. Byk-Gardener untersucht (Experimenteller Teil). Zur Behandlung wurden CS 10 F Rollen mit einem Gewicht von 500g pro Rolle verwendet. Zur Charakterisierung wurde nach 1000 Zyklen der Streulichtverlust (Haze) bestimmt.

Es wurden Sole mit Mol- Verhältnissen GPTMS:BPA von 1:0 bis 1:0,5 (in 0,1-Schritten), 1:0,8 und 1:1 hergestellt und plasmavorbehandelte PMMA-Substrate (10X10 cm) beschichtet. Die Aushärtezeit war 1h, wobei jeweils Proben bei 90° und 130° ausgehärtet wurden, wodurch Aussagen über eine Temperaturabhängigkeit der Abriebbeständigkeit möglich sind. Damit sich die Proben bei einer Aushärtetemperatur von 130°C nicht verziehen ( $> T_g$  von PMMA) wurden die Proben im Ofen auf Glasplatten gelegt, nach 1 h langsam auf  $< 90^\circ\text{C}$  abgekühlt und danach erst entnommen. Es hat sich gezeigt, dass durch diese Methode auch bei Temperaturen  $> T_g$  des PMMA plane beschichtete Platten erhalten werden konnten, die durch Taber-Abraser-Test und Streulichtverlustmessungen zu charakterisieren waren.

Die Schichtdicken der vermessenen Proben liegen bei ca 15  $\mu\text{m}$ . In Bild 16 sind die erhaltenen Ergebnisse aufgetragen.

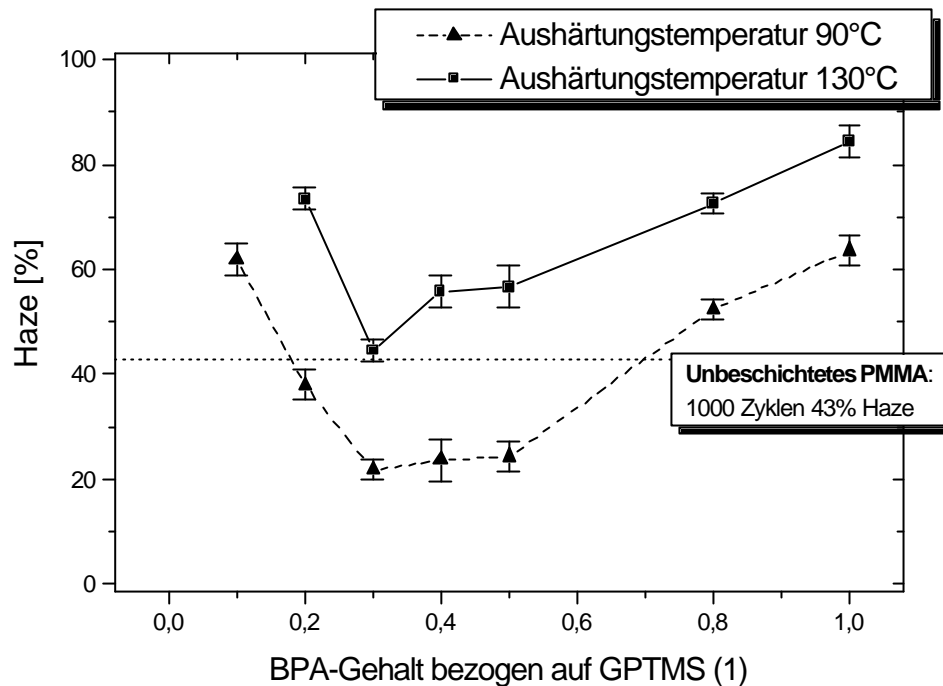


Bild 16: Untersuchungen der Abriebbeständigkeit durch Taber-Abraser-Behandlung (CS10 F, 500g/Rolle) an Schichten des Systems GPTMS (1)/ BPA (X)/ MI (0,05) mit steigendem Gehalt (Molverhältnis) an BPA (Schichtdicken ca. 15 µm). Die Vorhydrolyse des GPTMS erfolgte stöchiometrisch zu den hydrolysierbaren Gruppen (1 st) mit 0,1 N HCl. Die Schichten wurden mittels Spincoating beschichtet und bei **90°C** bzw. **130°C** 1h ausgehärtet. Die Charakterisierung erfolgte mittels Messung des Streulichtverlustes (Haze) nach 1000 Zyklen

Aus Bild 16 erkennt man, dass mit steigendem Gehalt an Bisphenol A zunächst eine Steigerung in der Abriebbeständigkeit erzielt werden kann. Beim Vergleich der Aushärtetemperaturen ist deutlich zu erkennen, dass erst bei einer Härtung bei 130°C das Beschichtungssystem dem unbeschichteten PMMA mit 43% Haze nach 1000 Zyklen Taber-Abraser-Test in der Abriebbeständigkeit überlegen ist.

Das Maximum in der Abriebbeständigkeit bei einer Härtung mit 130°C liegt bei einem GPTMS/BPA- Molverhältnis zwischen 1:0,2 und 1:0,4 mit 21-23 % Haze. Mit steigender Zyklenzahl nimmt der Streulichtverlust kontinuierlich zu, so dass die geringste Abriebbeständigkeit unter den vorgegebene Bedingungen bei einem Verhältnis 1:1 mit einem Streulichtverlust von 63 % erreicht wird.

Auffällig ist, dass bis zu einem Wert von GPTMS/BPA = 1:0,5 der Streulichtverlust mit 24 % (130°C) nur wenig zunimmt, während bei den Ritzhärtemessungen bei dieser

Konzentration bereits Werte unter 1g Vickershärte erreicht werden. Eine vollständige Korrelation zwischen Ritzhärte und Abriebmessungen ist damit nicht festzustellen.

Die erhaltenen Ergebnissen zeigen deutlich die Abhängigkeit der mechanischen Eigenschaften vom Gehalt an BPA. Man erkennt sowohl aus den Ritzhärten, als auch aus dem Abriebverhalten ein Maximum der mechanischen Eigenschaften im Bereich zwischen 1:0,2 und 1:0,4. Eine absolute Übereinstimmung ist nicht zu detektieren. Weiterhin wurde festgestellt, dass bei variierendem BPA-Gehalt unterschiedliche Haftstärken zum Substrat vorliegen, die sowohl die Wasserstabilität als auch die mechanischen Eigenschaften beeinflussen.

Da die Bestimmung der Abriebbeständigkeit im Gegensatz zur Ritzhärtemessung auf dem für diese Arbeit relevanten Substrat auf PMMA durchgeführt werden kann und aufgrund der DIN-Apparaturen reproduzierbare quantitative Bestimmungen möglich sind, wurden in weiteren Untersuchungen die mechanischen Eigenschaften standardmäßig durch Verschleiß mit dem Taber-Abraser bestimmt (CS 10 F, 500g/Rolle, 1000 Zyklen). Die Abriebbeständigkeit des Beschichtungsmaterials liegt deutlich über der des reinen PMMA, d.h. die Zielsetzung der Entwicklung bezüglich der erhöhten Abriebbeständigkeit ist mit dem Modellsystem GPTMS/ BPA prinzipiell zu erreichen ist. Aufgrund der vorliegenden Untersuchungen zur Abhängigkeit der Abriebbeständigkeit des Modellsystem GPTMS/BPA vom Gehalt an BPA wurden im Weiteren anhand IR-spektroskopischer Aufnahmen die organische Netzwerkbildung näher untersucht.

### **6.1.7 FTIR-Spektroskopische Untersuchungen**

Zur Interpretation der Ergebnisse zur Bestimmung der chemischen und mechanischen Eigenschaften der Schichten wurden FTIR-spektroskopische Untersuchungen des Systems GPTMS/BPA/MI mit variierendem Gehalt an BPA durchgeführt. Durch die qualitative Bestimmung der Epoxidbanden mit charakteristischen Schwingungen bei 907 bzw 1251  $\text{cm}^{-1}$  in der ausgehärteten Schicht kann der Zeitpunkt der vollständigen Reaktion der Epoxide festgestellt werden, d.h. bei Verschwinden der Epoxidbanden führt eine weitere Erhöhung des BPA-Gehaltes zu keiner weiteren Vernetzung.

Zur besseren Übersicht der in den Sol-Gel Schichten erhaltenen Banden wurde ein Eduktspektrum des GPTMS IR-spektroskopisch nach der ATR Methode (Attenuated Total Reflection) untersucht und diskutiert [Bild 17].

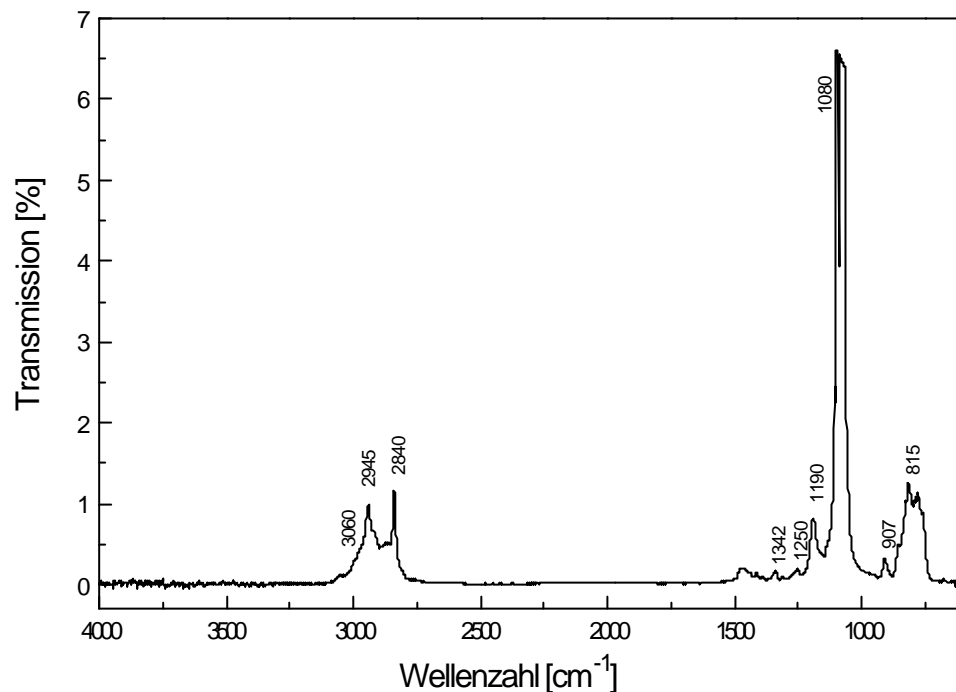


Bild 17: FTIR-Spektrum von GPTMS gemessen mit der ATR-Methode

Die für die Epoxidgruppe charakteristische und intensivste Bande zeigt sich bei einer Wellenzahl von  $907\text{cm}^{-1}$ . Die komplette Bandenzuordnung des IR-Spektrums ist in Tabelle 15 aufgeführt.

Tabelle 15: Bandenzuordnung zum IR-Spektrums des GPTMS-Eduktspektrums

Wellenzahl [ $\text{cm}^{-1}$ ]	Schwingung	Zuordnung
3060	? (CH)	Epoxid-Methylengruppe
2945, 2840	? <sub>as</sub> (CH), ? <sub>s</sub> (CH)	Methylen-, Methylgruppe
1342, 1251	? <sub>s</sub> (C-O-C)	Ethergruppe, Epoxid
1195	? (CH <sub>3</sub> )	Methylgruppe
1099	? <sub>as</sub> (Si-O-C)	Alkoxygruppe
907	? <sub>as</sub> (C-O-C)	Epoxid
815	? (Si-O-C)	Alkoxygruppe

Wie aus Tabelle 15 ersichtlich kann der Oxiranring des GPTMS über die Schwingung bei  $3060 \text{ cm}^{-1}$ ,  $1251 \text{ cm}^{-1}$  und  $907 \text{ cm}^{-1}$  erkannt werden, wobei die Schwingung bei  $907 \text{ cm}^{-1}$  den stärksten Ausschlag zeigt.

BPA ist als wesentlicher Bestandteil von Polycarbonat IR-spektroskopisch ausgiebig untersucht [70]. Ein Mischspektrum GPTMS/ BPA/ MI (1:0,4:0,1) als Sol und im ausgehärteten Zustand wurde von Schirra untersucht [31]. Es wurde festgestellt, dass bei einem Verhältnis GPTMS:BPA 1:0,4 bei den gewählten Bedingungen ( $130^\circ\text{C}$ , 1 h) eine vollständige Umsetzung stattgefunden hat. Alternative Verhältnisse von GPTMS zu BPA, sowie geringere Konzentrationen an MI wurden nicht untersucht. Zur besseren Übersichtlichkeit und als Diskussionsgrundlage für die in dieser Arbeit durchgeführten Untersuchungen sind die relevanten IR-Banden von BPA und MI im folgenden kurz tabellarisch aufgeführt.

Tabelle 16: Bandenzuordnung zum IR-Spektrums von BPA und MI (Literaturwerte [70, 31])

Wellenzahl [ $\text{cm}^{-1}$ ]	Schwingung	Zuordnung
BPA		
3333	$\nu(\text{OH})$	Hydroxygruppe C-OH
3022	$\nu(\text{CH})$	Aromat
2899, 2840	$\nu_{\text{as}}(\text{CH}), \nu_{\text{s}}(\text{CH})$	Methylen-, Methylgruppe
1600	$\nu(\text{C-C})_{\text{ar}}$	Gerüstschwingung Benzol
1390, 1370	$\nu(\text{C-C})$	mittelständige Propylgruppe
830	$\nu(\text{C-H})$ out of plane	Para-disubstituierter Aromat
MI		
3400	$\nu(\text{N-H})$	„Indol“ N-H
3300	$\nu(\text{N-H})$	Amin
1576	$\nu(\text{N-H})$	Amin
1474	$\nu(\text{N-H})$	Amin

Als modellhaften Reaktionsverlauf der Umsetzung der Epoxisilan BPA Systeme, kann man die in Bild 18 dargestellte Polymerisation annehmen.

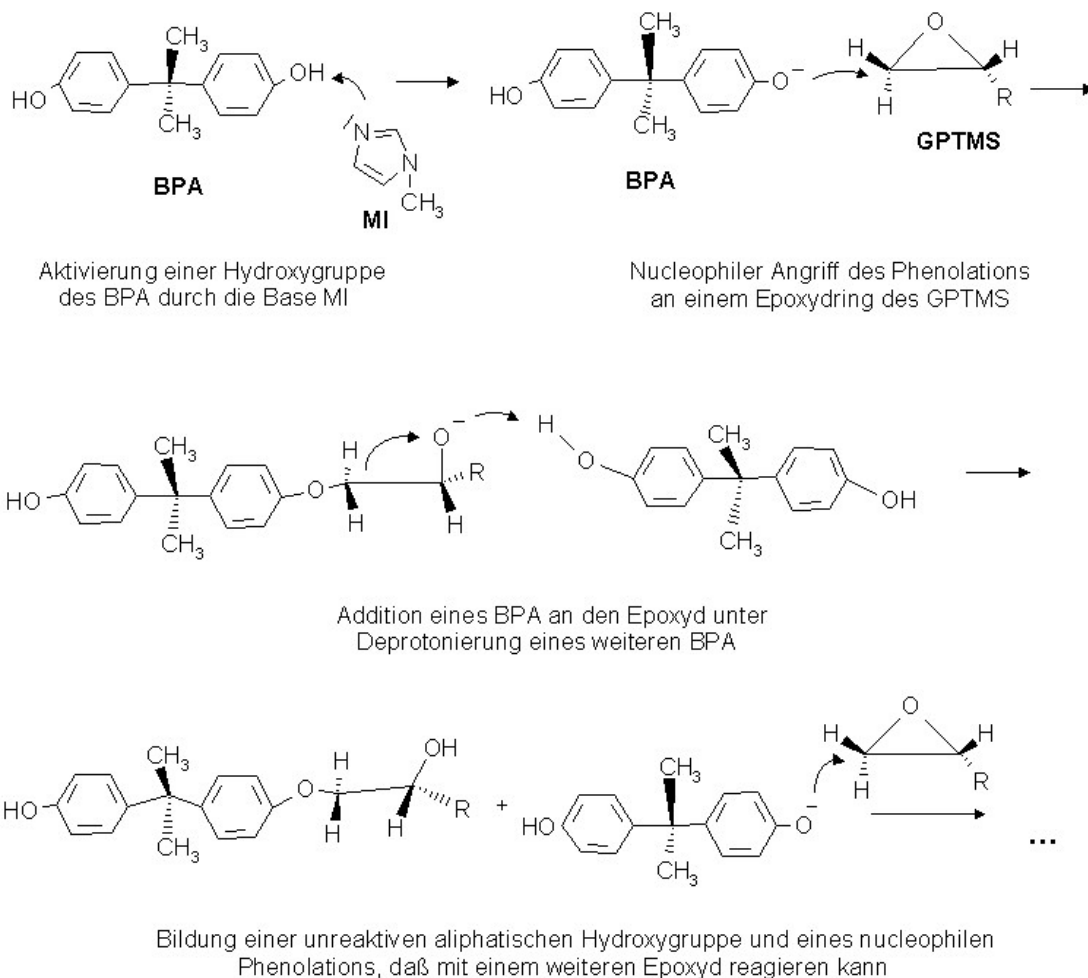


Bild 18: Modell der Polymerisationsreaktion im System GPTMS/ BPA/ MI

Das Modell in Bild 18 zeigt die Addition eines BPA an einen Epoxidring des GPTMS. Dabei kann das durch das MI aktivierte Phenolatanion als Nucleophil am Epoxid angreifen, wobei aufgrund der induktiven und sterischen Effekte der Angriff des endständigen C-Atoms bevorzugt wird. Nach Öffnung des Epoxids entsteht ein sehr reaktives aliphatisches Oxanion, dass sehr schnell als Nucleophil weiterreagiert. Aufgrund der hohen Säurelast in diesem System ( $\text{H}_2\text{O}$ , Phenolderivat, Hydrolyse-HCl) wird als wahrscheinlichste Reaktion die Reaktion mit einem Proton und nicht eine Polymerisationskette mit einem weiteren Epoxid angenommen.

Zur Untersuchung der Schichtmatrix und der qualitativen Umsetzung wurden Sole mit Verhältnisse GPTMS:BPA von 1:0 bis 1:0,8 (MI-Gehalt 0,05 Mol% bzgl. Epoxid) hergestellt, auf Si-Wafer beschichtet und vergleichbar mit den Proben auf PMMA 1h bei 130°C gehärtet. Die beschichteten Wafer wurden mittels der IR-Spektroskopie untersucht.



Aus den Spektren werden qualitative Bandenänderungen ersichtlich, d.h. Bandenschwindungen oder ein starkes Ansteigen von charakteristischen Banden der funktionellen Gruppen. Ansätze zur quantitativen Untersuchung von GPTMS/BPA-Systemen wurden bereits von M. Laval aufgenommen [39], aber aufgrund der Überlagerungen und der schlecht zu bestimmenden Grundlinie im „fingerprint“-Bereich ausgeschlossen. Aufgrund der bereits durch H. Schirra und M. Laval durchgeführten Untersuchungen zur Interpretation der Gesamtspektren wurden in dieser Arbeit nur die für die Umsetzung relevanten Bereiche aufgeführt. Besonderes Interesse im Zusammenhang mit dem System GPTMS/BPA/MI finden die Banden des Epoxides bei  $1250\text{ cm}^{-1}$  und  $907\text{ cm}^{-1}$ .

In Schichten des Systems GPTMS/BPA/MI hat sich gezeigt, dass die Schwingung bei  $1251\text{ cm}^{-1}$  weitgehend durch Banden des BPA überlagert wird. Bei  $907\text{ cm}^{-1}$  ist eine qualitative Auswertung des Epoxidgehaltes möglich (Bild 19). Zum Vergleich der Spektren mit variierendem Gehalt an BPA wurde auf die Banden bei 2899, 2840 ( $\nu_{\text{as}}(\text{CH})$ ,  $\nu_{\text{s}}(\text{CH})$  Methylen/ Methylgruppen) normiert.

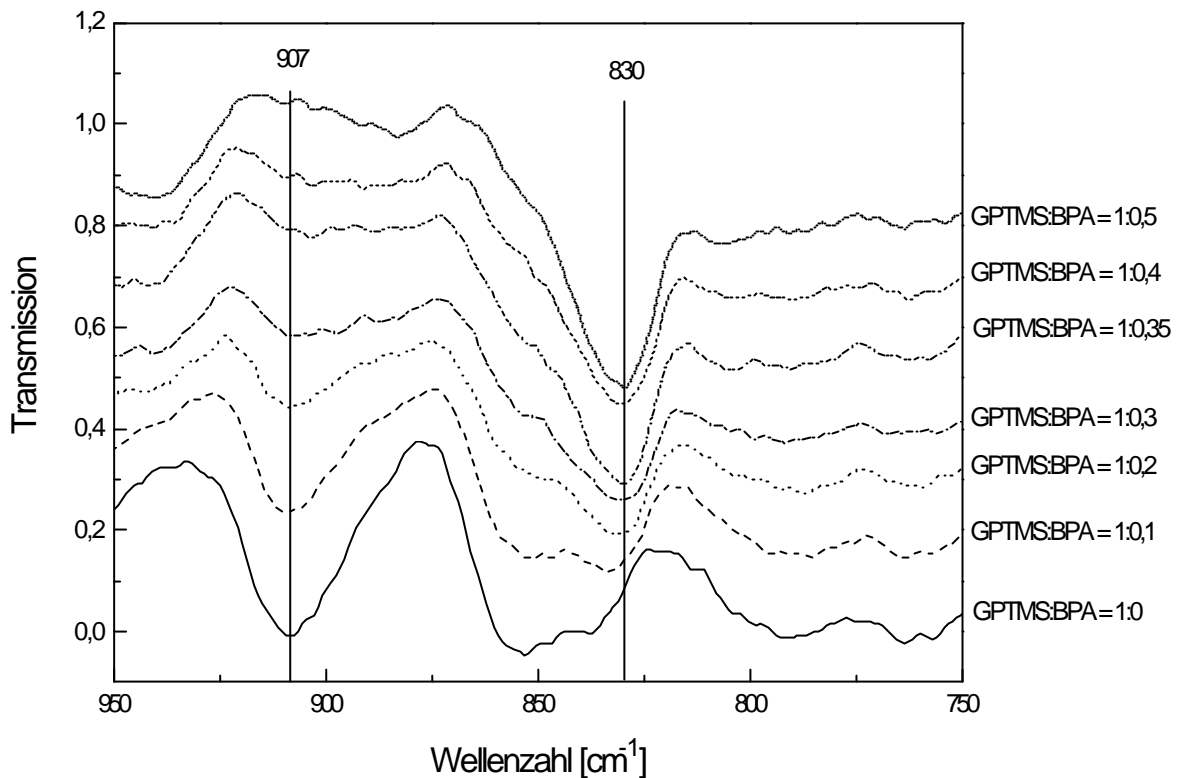


Bild 19: FTIR-Spektroskopische Untersuchung von Schichten des Systems GPTS(1)/BPA(X)/ MI(0,05) mit variierendem Gehalt an BPA. Die Schichten wurden auf Si-Wafer appliziert und 1h bei 130°C gehärtet. Dargestellt ist der Bereich zwischen 750 und 950  $\text{cm}^{-1}$ . Die Spektren wurden zum Vergleich auf die stärksten Banden bei 2899, 2840  $\text{cm}^{-1}$  (Methyl-Banden) normiert

Aus den Spektren in Bild 19 erkennt man im Bereich von 907  $\text{cm}^{-1}$  mit steigendem Gehalt an BPA schwindende Bandenstärken, bei 830  $\text{cm}^{-1}$  werden die Banden mit steigendem Gehalt an BPA stärker. Die Bande bei 830  $\text{cm}^{-1}$  steht für den para substituierten Aromaten und ist damit proportional der Konzentration des eingesetzten BPA. Im Bereich 907  $\text{cm}^{-1}$  erkennt man, dass unter den gegebenen Bedingungen die Anzahl an Restepoxigruppe in der Schicht mit steigendem Gehalt an BPA sinkt, bis ab einem Molverhältnis GPTMS:BPA von 1:0,4 kein Epoxisignal mehr erkennbar ist. Zur weiteren Interpretation der Reaktionsmechanismen wurden NIR-Spektroskopische Untersuchungen durchgeführt.

### 6.1.8 NIR-Spektroskopische Untersuchungen

Zur Interpretation der Ergebnisse zur Bestimmung der chemischen und mechanischen Eigenschaften der Schichten wurden neben den FTIR-Spektroskopischen Untersuchungen des Systems GPTMS/BPA/MI auch NIR-Spektroskopische Untersuchungen mit variierendem Gehalt an BPA durchgeführt. Bei der Transmissions-NIR-Spektroskopie betrachtet man einen Bereich von 1000 nm bis 2700 nm. Dies entspricht einem Wellenzahlbereich von 10.000 bis etwa 3600  $\text{cm}^{-1}$ . Bei der NIR Spektroskopie werden die Moleküle mit energiereicher Strahlung zu Kombinationsschwingungen und Oberschwingungen angeregt. Der typische Bereich für Epoxi-Ringe im NIR ist bei 1649 und 2208 nm [71, 72].

Schirra hat in seinen NIR Untersuchungen an Solen des Systems GPTMS/BPA/MI (1:0,4:0,1) gezeigt, dass unter den gewählten Bedingungen nach Zugabe des Starters die Epoxikonzentration im Sol nach ca. 3 Tagen nicht mehr zu detektieren war. Zur Auswertung der Epoxivernetzung ausreichende Intensitäten wurden nur im Bereich 2208  $\text{cm}^{-1}$  festgestellt [31].

Um in der Schicht ausreichend hohe Adsorptionsintensitäten zu gewährleisten, wurden pro Kompositsystem (verschiedene BPA-Verhältnisse) 10 Objektträger beidseitig mit Schichtdicken von ca. 20  $\mu\text{m}$  beschichtet und 1 h bei 130°C gehärtet. Die NIR-Zweistrahlmessung an den Objektträger wurde mit gleicher Anzahl an unbeschichteten Objektträgern als Referenz durchgeführt (Bild 20).

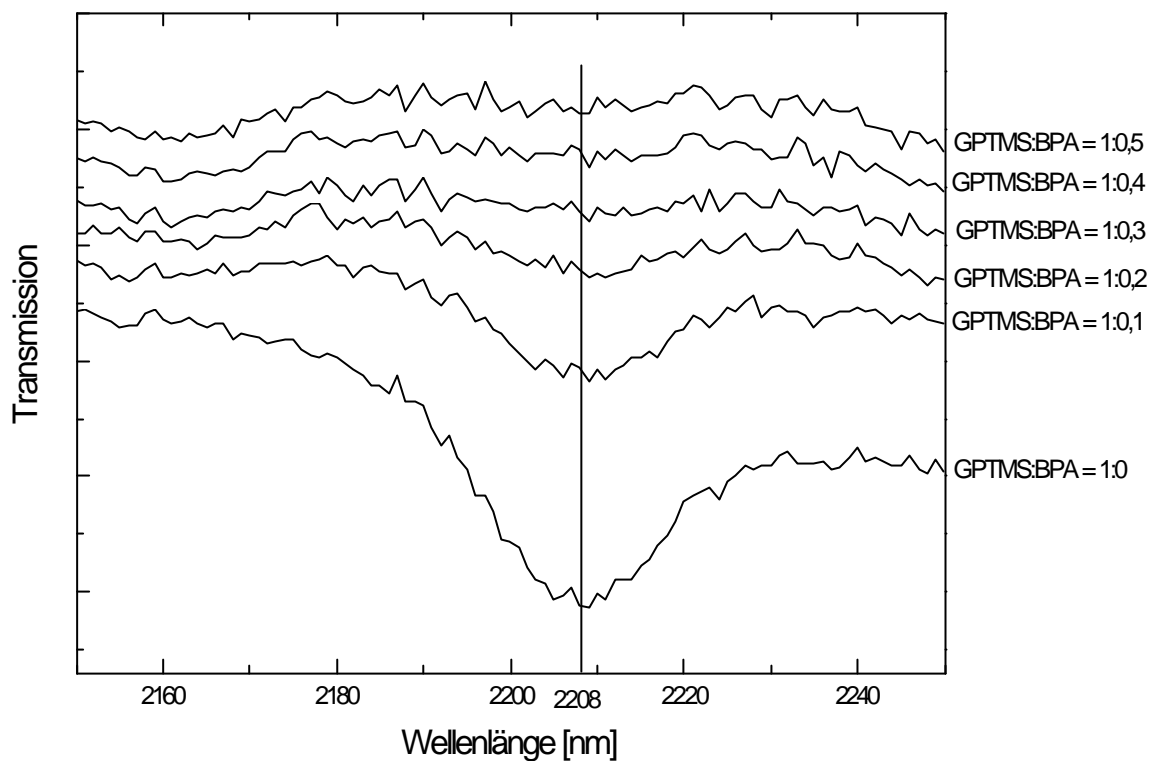


Bild 20: NIR-Spektroskopische Untersuchung von Schichten des Systems GPTMS(1)/ BPA(X)/ MI(0,05) mit variierendem Gehalt an BPA. Die Schichten wurden auf jeweils 5 Objektträger appliziert und 1h bei 130°C gehärtet. Die NIR-Zweistrahlmessung an den Objektträger wurde mit gleicher Anzahl an unbeschichteten Objektträgern als Referenz durchgeführt

Wie in Bild 20 dargestellt, sind im Bereich um 2208 nm im NIR-Spektrum schwache Signale für die Epoxi-Gruppierung zu detektieren. Bis zu einem GPTMS:BPA-Verhältnis von 1:0,2 ist ein Signal deutlich zu erkennen. Bei höheren Gehalten an BPA kann aufgrund der ungleichmäßigen Grundlinie keine Aussage mehr getroffen werden. Auch die NIR-Spektroskopie führt hier nur zu rein qualitativen Aussagen, zeigt aber vom Trend her die gleichen Ergebnisse, die bei der IR-Spektroskopie erhalten wurden.

Aufgrund der Ergebnisse von IR- und NIR-Spektroskopie kann man feststellen, dass mindestens bis zu einem Verhältnis GPTMS:BPA=1:0,3 noch Restepoxigruppen vorhanden sind. Weitere Aussagen können aufgrund der ungenauen Meßmethoden nicht getroffen werden. Aus den IR- und NIR-Spektren und den Messungen der

mechanischen Eigenschaften durch Abrasionstests (Taber Abraser) kann eine optimale BPA-Konzentration bei GPTMS:BPA=1:0,4 detektiert werden.

Rein rechnerisch wäre das optimale Verhältnis von GPTMS zu BPA bei 1:0,5, da pro Mol GPTMS jeweils eine reaktive Gruppe, pro Mol BPA jeweils zwei reaktive Gruppen zur Verfügung stehen. Verantwortlich für die Abweichungen können sowohl sterische Faktoren (keine quantitative Vernetzung des BPA) als auch die hohe Starterkonzentration verantwortlich sein. Das MI wird in einer Konzentration von 0,05 Mol/ pro Mol Epoxigruppe zugegeben und ist aufgrund seiner Aminofunktionalität in der Lage, mit einem Epoxid zu reagieren und fest zu binden, wodurch rein rechnerisch 5 % der vorhandenen Epoxide reagieren können. Weitere Untersuchungen zur vollständigen Strukturaufklärung wurden im Rahmen dieser Arbeit nicht durchgeführt. Aufgrund der guten Korrelation der erhaltenen Ergebnisse der qualitativen Analyse der organischen Polymerisation und der mechanischen und chemischen Eigenschaften der Systeme wurden die ausgearbeiteten Modelle zum Verständnis der Polymerisationsreaktionen als ausreichend für weitere Untersuchungen geachtet. Für spezielle Fragestellungen können weiterführende Untersuchungen aufbauend auf diesen Ergebnissen in nachfolgenden Arbeiten aufgenommen werden.

Aufgrund der guten Eigenschaften in der Wasserstabilität (> 4 Tage) und der Abriebbeständigkeit (23% Haze), wie auch durch die Auswertung aus IR und NIR-Spektren, wurden weitere Untersuchungen mit dem GPTMS:BPA Verhältnis 1:0,4 durchgeführt.

Im weiteren wurde untersucht, inwieweit durch die Reaktionsbedingungen eine Verbesserung der mechanischen Eigenschaften erreicht werden kann. Als erster Parameter wurde die Auswirkung der Aushärtetemperatur auf die mechanischen Eigenschaften sowie die Haftung überprüft.

### **6.1.9 Variation der Aushärtetemperatur**

Die Abhängigkeit der mechanischen Eigenschaften sowie der Haftung der Beschichtung von der Aushärtungstemperatur wurde an Systemen GPTMS:BPA (1:0,4)

untersucht. Die Charakterisierung der mechanischen Eigenschaften erfolgte mittels Streulichtverlustmessungen (Haze) der Proben nach Taber-Abraser-Test (1000 Zyklen). Die Untersuchungen wurden mit einem System GPTMS/BPA/MI = 1/0,4/0,05 bei Aushärtungstemperaturen von 90, 130, 175 und 200°C durchgeführt. Die Aushärtezeiten waren 1h. Damit sich die Proben bei Aushärtetemperaturen  $> T_g$  von PMMA (130-140°C) nicht verziehen, wurden die Proben im Ofen auf Glasplatten gelegt, nach 1 h langsam auf  $< 90^\circ\text{C}$  abgekühlt und danach erst entnommen.

In ersten Untersuchungen wurde die Haftung mittels Gitterschnitt und Tape-Test charakterisiert. Die erhaltenen Ergebnisse sind in Tabelle 17 dargestellt.

Tabelle 17: Zusammenfassung der Versuche zur Überprüfung der Haftung auf PMMA-Substraten (Plasmabehandelt) mit Schichten des Systems GPTMS/BPA/MI (1/0,4/0,05) mit variierenden Aushärtungstemperaturen und einer Aushärtezeit von 1h anhand Gitterschnitt und Tape-Test (GT 0, TT 0 =sehr gute Haftung; GT 5, TT 5 = Ablösung der Schicht; a, b ,c = Spezifizierung für TT 5 (siehe Kap.6.1.1))

Aushärtungstemperatur [ $^\circ\text{C}$ ]	GT	TT
90	0-1	5c
130	0-1	5a
175	0-1	5a
200	2-3	5c

Aus Tabelle 17 wird ersichtlich, dass bei 130 und 175°C die Haftung mit TT 5a gegenüber der Härtung bei 90°C (TT 5c) verbessert ist. Nach 1 h bei 200°C zeigen die Schichten eine transparente braunrote Verfärbung und mit GT 2-3 und TT 5c eine geringere Haftung als bei 130 und 175°C, was darauf schließen lässt, dass bei Temperaturen von 200°C bereits Degradationsprozesse einsetzen. Bei der für den Vakuumverformungsprozeß üblichen Temperatur von 175°C ist noch keine Verfärbung festzustellen. Die für die Haftungseigenschaften optimale Aushärtetemperatur liegt nach diesen Ergebnissen im Bereich zwischen 130 und 175 °C.

In weiteren Untersuchungen wurden die Proben mittels Taber-Abraser-Test bezüglich ihrer Abriebbeständigkeit charakterisiert. Dabei waren die Proben die bei 175°C und

200°C gehärtet wurden, trotz der Lagerung auf einer Glasplatte nach 1 h bereits stark deformiert, so dass mehrere Versuche notwendig waren, um plane Substrate zu erhalten, die durch den Taber-Abraser-Test behandelt werden konnten. Die erhaltenen Ergebnisse sind in Bild 21 dargestellt.

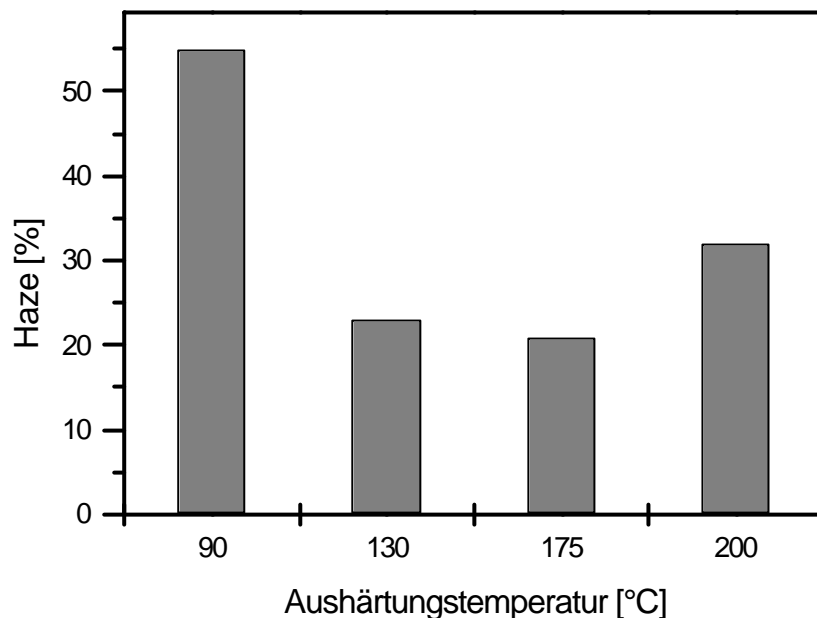


Bild 21: Untersuchungen der Abriebbeständigkeit durch Taber-Abraser-Behandlung (CS10 F, 500g/Rolle) an Schichten des Systems GPTMS (1)/ BPA (0,4)/ MI (0,05) bei unterschiedlichen Aushärtungstemperaturen (Schichtdicken ca. 15 µm). Die Vorhydrolyse des GPTMS erfolgte stöchiometrisch zu den hydrolysierbaren Gruppen (1 st) mit 0,1 N HCl. Die Schichten wurden mittels Spincoating beschichtet und durch Messungen des Streulichtverlustes (Haze) nach 1000 Zyklen charakterisiert.

Wie aus Bild 21 zu ersehen ist, wird ab einer Temperatur von 130°C eine wesentlich verbesserte Abriebbeständigkeit mit 23% Haze gegenüber einer Aushärtungstemperatur von 90°C mit 53% Haze erhalten. Bei Erhöhung der Aushärtungstemperatur auf 175 °C wird die Abriebbeständigkeit mit Streulichtverlustmessungen von 21 % Haze noch verbessert. Eine Aushärtungstemperatur von 200°C führt bereits zu einer Degradation (rotbraune Färbung) der Schicht und dadurch zu einer Abnahme in der Abriebbeständigkeit auf über 30 % Haze.

Die Zunahme der Abriebbeständigkeit von anorganisch-organischen Sol-Gel Schichten bei Temperaturen  $\geq 110^{\circ}\text{C}$  ist ein bekanntes Phänomen bei thermisch aushärtenden Beschichtungssystemen, was durch Nachkondensationen im anorganischen Netzwerk impliziert wird. Bei Geiter konnte in einem Sol-Gel-System basierend auf GPTMS und nanoskaligem Böhmit die Nachkondensationstemperatur mit  $113^{\circ}\text{C}$  durch thermoanalytische Untersuchungen nachgewiesen werden [47].

Aus den Haftungsergebnissen und der Bestimmung der Abriebbeständigkeiten geht hervor, dass sowohl eine Härtung bei  $90^{\circ}\text{C}$  (unzureichende Eigenschaften), als auch eine Härtung bei  $200^{\circ}\text{C}$  (Degradationsprozesse) nicht für weitere Versuche geeignet sind. Da zwischen Temperaturen von  $130^{\circ}\text{C}$  und  $175^{\circ}\text{C}$  keine signifikanten Unterschiede in den Eigenschaften festzustellen sind, die Proben bei  $175^{\circ}\text{C}$  aber aufgrund der starken Deformationen schlecht auszuwerten sind, wird für weitere Untersuchungen  $130^{\circ}\text{C}$  standardmäßig als Aushärtungstemperatur eingesetzt.

Um für weitere Vorversuche die optimalen Aushärtungsparameter zu erhalten, wurde die Abhängigkeit der Haftung und der mechanischen Eigenschaften von der Aushärtungszeit der Schichten untersucht.

#### **6.1.10 Variation der Aushärtezeit**

Wie bereits durch Variation der Aushärtetemperatur festgestellt werden konnte, kann durch die Aushärtungsbedingungen Einfluß auf die Eigenschaften der GPTMS/BPA Schicht genommen werden. Beim Tiefziehprozeß erfolgt die Schichthärtung bei  $175\text{--}195^{\circ}\text{C}$  und ist somit wesentlich effektiver, als die für die Voruntersuchungen eingesetzten  $130^{\circ}\text{C}$ . Um für weitere Vorversuche den Einfluß der Aushärtungszeit auf das System auszuschließen und reproduzierbare Bedingungen zu erhalten, wurde im weiteren der Einfluß der Aushärtungszeit auf die Eigenschaften des Systems untersucht. Die Untersuchungen wurden auf plasmabehandelten PMMA-Substraten mit einem System  $\text{GPTMS/BPA/MI} = 1/0,4/0,05$  bei einer Aushärtungstemperatur von  $130^{\circ}\text{C}$  und Aushärtungszeiten von 1 h; 2,5 h; 16h und 48h durchgeführt.



In ersten Untersuchungen wurde die Haftung mittels Gitterschnitt und Tape-Test charakterisiert. Bei allen Aushärtezeiten wurden die entsprechenden Proben mit GT 0-1 und TT 5a charakterisiert. Somit liegt bei diesen Bedingungen keine Abhängigkeit der Haftung von der Aushärungszeit vor.

In weiteren Untersuchungen wurden die Proben mittels Taber-Abraser-Test bezüglich ihrer Abriebbeständigkeit charakterisiert. Die erhaltenen Ergebnisse sind in Bild 21 dargestellt.

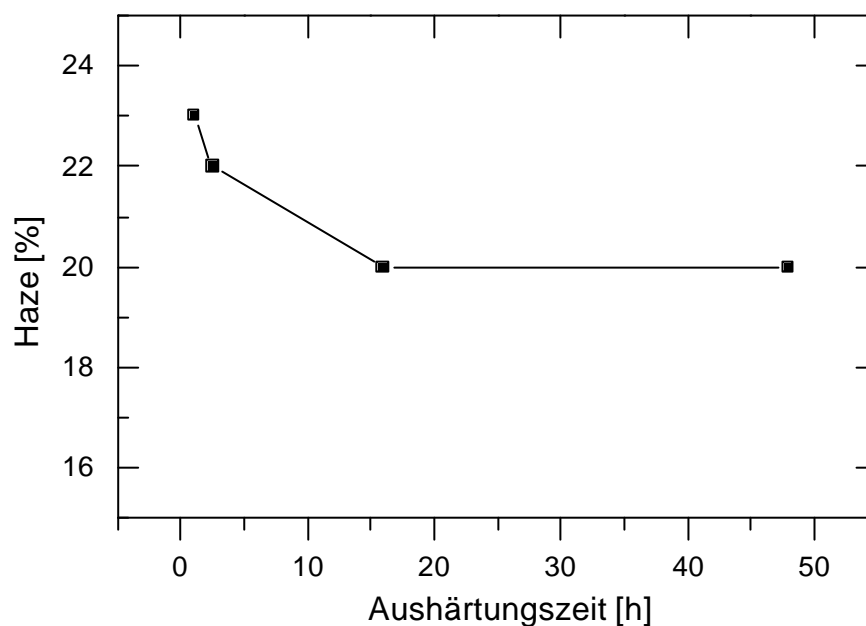


Bild 22: Untersuchungen der Abriebbeständigkeit durch Taber-Abraser-Behandlung (CS10 F, 500g/Rolle) an Schichten des Systems GPTMS (1)/ BPA (0,4)/ MI (0,05) mit unterschiedlichen Aushärungszeiten bei  $T=130^{\circ}\text{C}$  (Schichtdicken ca.  $15\text{ }\mu\text{m}$ ). Die Vorhydrolyse des GPTMS erfolgte stöchiometrisch zu den hydrolysierbaren Gruppen (1 st) mit 0,1 N HCl. Die Schichten wurden mittels Spincoating beschichtet und durch Messungen des Streulichtverlustes (Haze) nach 1000 Zyklen charakterisiert

Wie aus Bild 21 zu erkennen ist, werden mit längeren Aushärtezeiten bei  $130^{\circ}\text{C}$  die Abriebbeständigkeiten der Schichten verbessert. Bei einer Härungszeit von 16 h stellt sich mit 20% Haze ein Maximum ein, das durch höhere Aushärungszeiten (48h) nicht mehr verbessert werden kann.

Die Nachhärtung läßt sich durch Nachkondensationsprozesse des anorganischen Netzwerkes erklären.

#### **6.1.11 Zusammenfassung der Ergebnisse zur Untersuchung des Systems ?-Glycidyl-xypropyltrimethoxysilan (GPTMS)/ Bisphenol A (BPA)/ 1-Methylimidazol (MI)**

In den bisherigen Kapiteln wurde das System GPTMS:BPA:MI mit variierenden Gehalten an BPA und einer konstanten MI-Konzentration von 0,05 Mol/ Mol Epoxid untersucht. Die Hydrolyse des GPTMS erfolgte dabei einfach stöchiometrisch (1 st), das heißt man setzt pro Mol hydrolysierbare Alkoxygruppe ( $-O-CH_3$ ) ein Mol Wasser als 0,1 N HCl ein. Die Ergebnisse zeigen, dass bei Konzentrationen GPTMS:BPA 1:0,3-1:0,4 bei einer Härtung von 130°C sowohl die Ritzhärten mit maximal 20g ( $PMMA < 1g$ ), als auch die Abriebbeständigkeiten der Schichten mit 20% Haze nach 1000 Zyklen im Taber-Abraser-Test ( $PMMA$  43% Haze) dem reinen  $PMMA$  überlegen sind. Die Haftung auf dem  $PMMA$  ist trotz Plasmabehandlung für den gesamten Bereich noch unzureichend und muß weiter optimiert werden. Die Wasserstabilität ( $H_2O_{deion}/75^\circ C$ ) des Beschichtungssystems nimmt mit steigendem Gehalt an BPA zu. Die Wasserstabilität ist trotz ungenügender Haftung ab einem Verhältnis 1:0,4 mit 4 Tagen und ausreichender Abriebbeständigkeit vielversprechend für weitere Optimierungen. Die Grenze von 10 Tagen Wasserstabilität unter den Bedingungen wird erst ab einem Verhältnis GPTMS:BPA von 1:0,5 erreicht.

Qualitative IR- und NIR-Spektroskopische Untersuchungen haben gezeigt, dass bei einem Verhältnis GPTMS:BPA von 1:0,4 kein Rest-Epoxid im System zu detektieren ist. Bei diesem Verhältnis wird eine vollständige Reaktion angenommen, was auch mit den mechanischen Eigenschaften des untersuchten Systems sehr gut korreliert. Als weitere Parameter für verbesserte mechanische Eigenschaften des Systems GPTMS/BPA/MI (1:0,4:0,05) wird eine Aushärtungstemperatur von 130°C und eine Aushärtungszeit von 16 h gefunden.

Aufgrund der Trends in der Wasserstabilität, der mechanischen Eigenschaften und der spektroskopischen Untersuchungen wurde für weitere Untersuchungen das GPTMS:BPA-Verhältnis 1:0,4 verwendet.

Zur weiteren Untersuchung wurde der Einfluß der Hydrolysebedingungen auf die Schichteigenschaften und der Ersatz des GPTMS durch GPTES (?-Glycidoxypropyltriethoxysilan) untersucht (Bild 23).

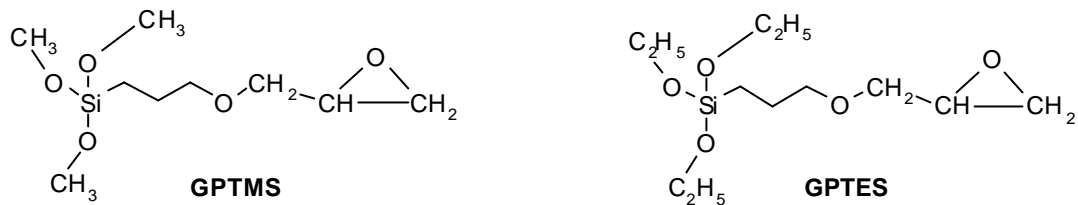


Bild 23: Strukturformel von GPTMS und GPTES

GPTES hat anstelle von Methoxygruppen Ethoxygruppen. Im folgenden wird ein prinzipieller Vergleich im Hydrolyse- und Kondensationsverhaltens der eingesetzten Silane bei den gewählten Bedingungen in Korrelation mit den Schichteigenschaften untersucht.

## 6.2 Untersuchungen zur Hydrolyse

Im vorherigen Kapitel wurde das System GPTMS/BPA/MI im Verhältnis GPTMS:MI 1:0,05 und variierenden Gehalten an BPA eingehend untersucht. Die Vorhydrolyse des Systems erfolgte durch zweistündige stöchiometrische Hydrolyse des GPTMS (1 H<sub>2</sub>O pro Alkoxyfunktion des GPTMS) mit 0,1 N HCl. Es hat sich gezeigt, dass eine verbesserte Abriebbeständigkeit im Vergleich zur reinen PMMA-Oberfläche durch das Kratzfestsystem zu erreichen ist, aber die Haftung auf PMMA und damit in enger Korrelation auch die Wasserstabilität bei dem System nicht zufriedenstellend ist. Bei der organischen Vernetzung hat sich unter den gegebenen Bedingungen das Verhältnis GPTMS:BPA mit 1:0,4 als optimale Konzentration auskristallisiert und wird aus diesem Grund in diesem Kapitel als Standardkonzentration eingesetzt.

Die Hydrolyse erfolgte im vorangegangenen Kapitel durch 0,1 N HCl im stöchiometrischen Verhältnis zu den Alkoxygruppen des GPTMS, d.h. pro Mol GPTMS wurden 3 Mol Wasser zugesetzt. Um einen Überblick über die im Kapitel verwendeten Abkürzungen zu bekommen, ist in Tabelle 18 eine kurze Zusammenfassung dargestellt.

Tabelle 18: Übersicht über verwendete Abkürzungen bei der Wasserzugabe zur Vorhydrolyse

Mol Alkoxygruppen/ Mol GPTS	Eingesetzte Wassermenge	Bezeichnung st=stöchiometrisch
3 Mol	1,5 Mol	<b>0,5 st</b>
3 Mol	3 Mol	<b>1 st</b>
3 Mol	4,5 Mol	<b>1,5 st</b>
3 Mol	6 Mol	<b>2 st</b>
3 Mol	7,5 Mol	<b>2,5 st</b>
3 Mol	9 Mol	<b>3 st</b>
3 Mol	10,5 Mol	<b>3,5 st</b>

In ersten Untersuchungen wurde bei dem System GPTMS/BPA/MI (1:0,4:0,05) das Hydrolyseverhältnis variiert. Parallel zum GPTMS wurde auch GPTES in Korrelation mit den Systemeigenschaften geprüft. GPTES hat im Unterschied zum GPTMS Ethoxygruppen statt Methoxygruppen. Daraus bedingt ein unterschiedliches Hydrolyse/

Kondensationsverhalten des Silanes, dessen Auswirkungen auf die Schichteigenschaften im weiteren näher untersucht werden.

### **6.2.1 Variation der Hydrolysewassermenge**

Zur Untersuchung der Eigenschaftsänderungen des Systems bei Variation des Hydrolysewasser, wurde GPTMS und GPTES mit unterschiedlichen Wasserkonzentrationen (0,5 -3,5 st) als 0,1 N HCl 2 h unter Rühren vorhydrolysiert.

Es hat sich gezeigt, dass GPTES im Vergleich zum GPTMS, das bereits nach ca 5-10 sec nach Wasserzugabe einphasig wird, etwa 2 min bis zum Klarpunkt und damit zur Einphasigkeit benötigt. Daraus abzuleiten ist ein geringeres Lösungsverhalten von GPTES in Wasser und/oder eine geringeres Reaktionsverhalten bei der Hydrolyse, das im Weiteren noch eingehender untersucht wird.

Nach der Hydrolyse wurden die Systeme mit BPA versetzt und durch Zugabe von IPE auf einen Feststoffgehalt von 40% verdünnt. Es wurde noch 30 min gerührt, bis das BPA sich vollständig aufgelöst hat. Nach Zugabe des MI und 0,5 Gew% Byk 306 als Verlaufsmittel wurden die Systeme mittels Spincoating auf plasmabehandelten 10X10 cm PMMA-Substraten appliziert und über Nacht (16h) bei 130°C gehärtet. Durch die Spingeschwindigkeit (300 U/min, 10 sec) und den gleichbleibenden Feststoffgehalt wurden vergleichbare Schichtdicken der ausgehärteten Schichten von 8-10 µm eingestellt.

Bei einer Hydrolysewassermenge von 3,5 st (d.h. 3,5 Mol H<sub>2</sub>O/ Mol hydrolysierbare Gruppen) konnten sowohl bei Verwendung des GPTES als auch bei GPTMS unter den gegebenen Bedingungen keine Benetzung auf den plasmabehandelten PMMA-Substraten erhalten werden.

In ersten Untersuchungen wurde die Haftung mittels Gitterschnitt und Tape-Test charakterisiert. Die erhaltenen Ergebnisse sind in Tabelle 19 zusammengefaßt.

Tabelle 19: Zusammenfassung der Versuche zur Überprüfung der Haftung auf plasma-behandelten PMMA-Substraten mit GPTMS und GPTES/BPA/MI-Schichten (1:0,4:0,05) anhand Gitterschnitt und Tape-Test (Gt 0, TT 0 =sehr gute Haftung; Gt 5, TT 5 = Ablösung der Schicht; a, b ,c = Spezifizierung für TT 5 (siehe Kap.6.1.1)) bei Variation der Hydrolysebedingungen

Hydrolysemenge (st=stöchiometrisch)	GPTMS/BPA/MI (1:0,4:0,05) GT/ TT	GPTES/BPA/MI (1:0,4:0,05) GT/ TT
0,5 st	4-5/ 5c	5a/ 5c
1 st	0-1/ 5a	3-4/ 5a
1,5 st	0-1/ 1-2	0-1/ 1-2
2 st	0-1/ 0-1	0-1/ 0-1
2,5 st	0-1/ 0-1	0-1/ 0-1
3 st	0-1/ 0-1	0-1/ 0-1
3,5 st	keine Auswertung möglich, da keine Benetzung	

Tabelle 19 zeigt eine deutliche Abhängigkeit der Haftung der Schichten der Systeme GPTMS und GPTES/BPA/MI (1:0,4:0,05) von der Menge des eingesetzten Hydrolysewassers. Man erkennt, dass mit steigendem Wassergehalt die Haftung der Schichten auf dem plasmabehandelten PMMA zunimmt. Beim Vergleich der GPTMS- bzw. GPTES-Systeme erkennt man, dass die Systeme mit GPTMS bei niedrigen Wassermengen (0,5 st, 1 st) etwas besser haften, als die Systeme mit GPTES als Matrixsilan. Ab einer Hydrolysewassermenge von 2 st haften die Schichten nach der Plasmabehandlung bei allen Systemen.

Im Weiteren wurde die Korrelation der Hydrolysebedingungen mit der Wasserstabilität untersucht. Die Proben wurden bei 75°C in deionisiertem Wasser eingelagert und täglich optisch auf Veränderungen geprüft. Da nach 10 Tagen der Großteil der Schichten noch intakt war, wurde die Prüfzeit auf 21 Tage verlängert. Bild 24 zeigt die Ergebnisse der Untersuchungen.

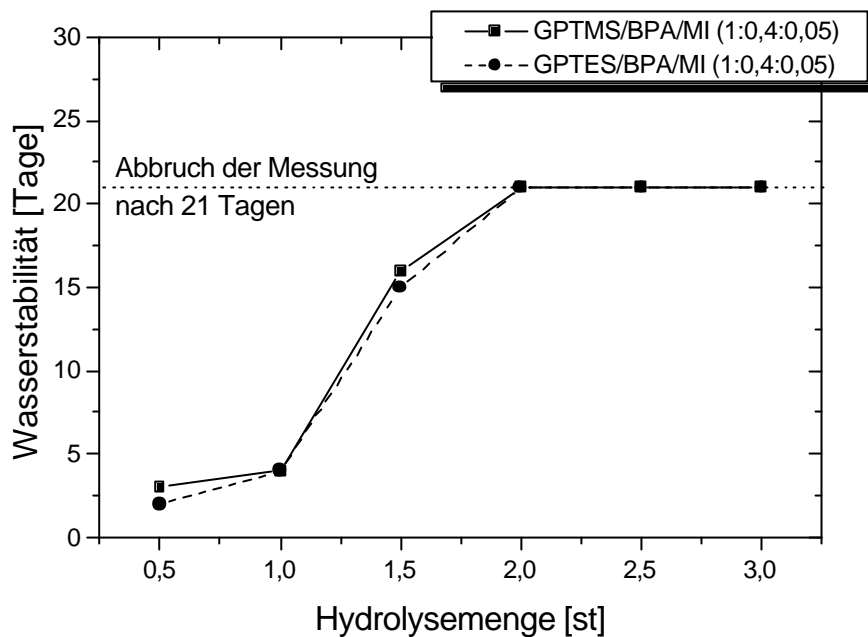


Bild 24: Wasserstabilität der GPTES bzw. GPTMS/BPA/MI -Systeme (1:0,4:0,05) mit variierendem Gehalt an Hydrolysewasser bei einer Hydrolysezeit von 2 h (Schichtdicken ca. 10  $\mu\text{m}$ ). Bedingungen:  $\text{H}_2\text{O}_{\text{deion}}$ , 75°C, Zeitrahmen 21 Tage

Aus Bild 24 erkennt man, dass bei der Wasserstabilität kein signifikanter Unterschied der GPTMS und GPTES Systeme festgestellt werden kann. Die Wasserstabilität wird von halbstöchiometrischer Hydrolyse mit 2-3 Tagen mit steigender Konzentration an Hydrolysewasser besser und erreicht bei 2 st Hydrolyse 21 Tage ohne optische Beeinträchtigung der Schichten. Die Ergebnisse korrelieren sehr gut mit den Ergebnissen der Haftungsuntersuchungen. Ab einer vollständigen Haftung bei 2 st Hydrolyse wird auch die unter diesen Bedingungen maximale Wasserstabilität erreicht.

In weiteren Untersuchungen wurden die Proben mittels Taber-Abraser-Test bezüglich ihrer Abriebbeständigkeit untersucht. Die Ergebnisse sind in Bild 25 zusammengefasst.

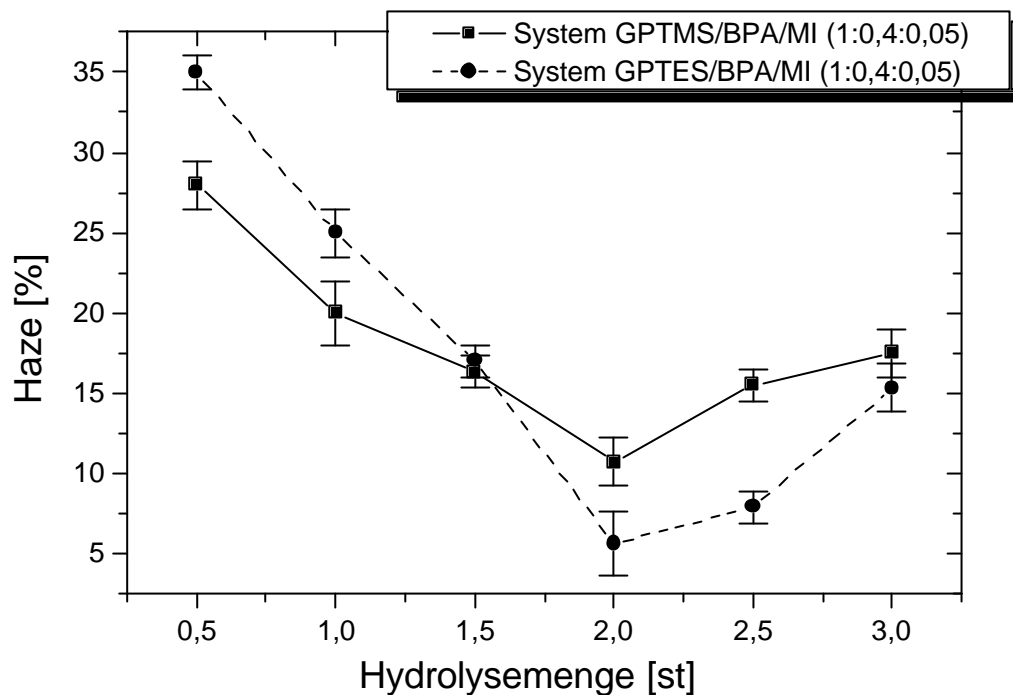


Bild 25: Untersuchungen der Abriebbeständigkeit durch Taber-Abraser-Behandlung (CS10 F, 500g/Rolle) an Schichten des Systems GPTMS und GPTES/ BPA/ MI (1:0,4:0,05) mit steigendem Gehalt an Hydrolysewasser (Schichtdicken ca. 10 µm) bei einer Hydrolysezeit von 2 h. Die Schichten wurden mittels Spincoating auf plasmavorbereitetem PMMA beschichtet und bei 130°C 16 h ausgehärtet. Die Charakterisierung erfolgte mittels Messung des Streulichtverlustes (Haze) nach 1000 Zyklen

Aus der Auftragung des Streulichtverlust (Haze) nach Abriebbeständigkeit bei Variation der Hydrolysemenge in Bild 25 erkennt man eine deutliche Abhängigkeit der Abriebbeständigkeit von den Hydrolysebedingungen. Bei halbstöchiometrischer Hydrolyse liegen die Streulichtverluste nach Abriebablastung sowohl bei GPTES wie auch bei GPTMS-Systemen mit Werten > 25 % Haze sehr hoch. Ein Minimum ist bei beiden Systemen bei einer 2 st Hydrolyse zu erkennen. Die Abriebbeständigkeit ist dort bei dem GPTES System mit 5,6 % Haze dem GPTMS System mit 10,7 % Haze überlegen. Mit weiter zunehmender Hydrolysewassermenge nimmt die Abriebbeständigkeit wieder ab und erreicht bei beiden Systemen bei einer 3 st Hydrolyse wieder Werte > 15% Haze. Beim Vergleich der beiden Kurven vom GPTMS



und GPTES-System zeigt sich, dass bis zu einer 1,5 st Hydrolysewassermenge die GPTMS-Systeme den GPTES Systemen in der Abriebbeständigkeit überlegen sind. Ab 1,5 st ist der Verlauf dann umgekehrt.

Aus den erhaltenen Ergebnissen ist ein großer Einfluß der Hydrolysewassermenge auf die Systemeigenschaften zu erkennen. Es hat sich gezeigt, dass bei dem System GPTES/BPA/MI (1:0,4:0,05) bei einer 2 st Hydrolyse bei vollständiger Haftung und mehr als 21 Tage Wasserstabilität die bisher beste Abriebbeständigkeit mit 5,6% Haze nach Taber-Abraser-Test erreicht wird. Für weitere Untersuchungen soll anhand dieses Systems der Einfluß der Hydrolysezeit bei 2 st Hydrolysemenge untersucht werden (bisher 2 h Vorhydrolyse).

### **6.2.2 Variation der Hydrolysezeit**

Zur Untersuchung des Einfluß der Hydrolysezeit auf die Systemeigenschaften wurden GPTES/BPA/MI (1:0,4:0,05) Systeme bei 2 st Hydrolysemenge unterschiedlich lange hydrolysiert (10 min, 1h, 2h 16h, 48 h). Die Systeme wurden mittels Spincoating auf plasmabehandelte PMMA-Substrate appliziert und 16 h bei 130°C ausgehärtet. Es hat sich gezeigt, dass nach nur 10 min Hydrolyse des GPTES keine vollständige Benetzung des Soles auf den Substraten erreicht wurde, so dass keine auswertbaren Schichten hergestellt werden konnten.

Die Haftung der Schichten liegt bei 1 h Hydrolysezeit bei GT 0-1/ TT 3-4, mit allen anderen Systemen, d.h. ab 2 h Hydrolysezeit, war die Haftung mit GT 0-1/ TT 0-1 auf den plasmavorbehandelten PMMA-Substraten sehr gut.

Die Wasserstabilität (75°C, deionisiertes Wasser) wurde bei allen Systemen mit 21 Tagen charakterisiert.

Die Untersuchungen von unterschiedlichen Hydrolysezeiten auf die Abriebbeständigkeit ist in Bild 26 zusammengefaßt.

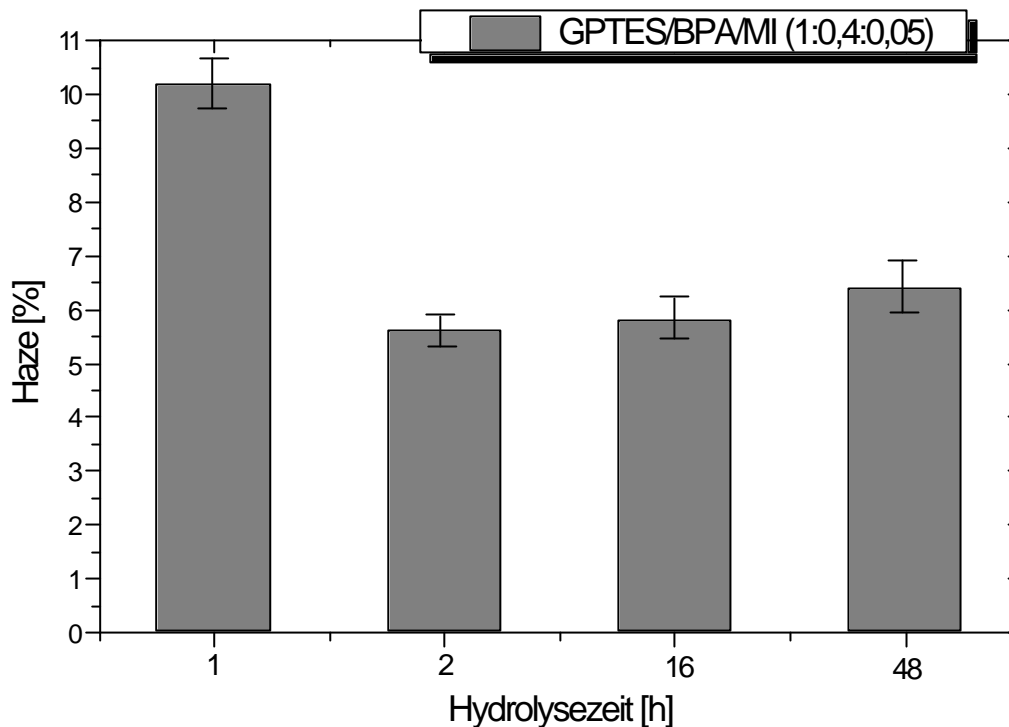


Bild 26: Untersuchungen der Abriebbeständigkeit durch Taber-Abraser-Behandlung (CS10 F, 500g/Rolle/1000 Zyklen) an Schichten des Systems GPTES/ BPA/ MI (1:0,4:0,05) mit unterschiedlichen Hydrolysezeiten bei einer 2 st Hydrolysemenge. Die Schichten wurden mittels Spincoating auf plasmavorbehandeltem PMMA beschichtet und bei 130°C 16 h ausgehärtet (Schichtdicken ca. 10 µm). Die Charakterisierung erfolgte durch Messung des Streulichtverlustes (Haze) nach der Taber-Abraser Behandlung

Aus der Auftragung in Bild 26 erkennt man, dass mit Zunahme der Hydrolysezeit die Abriebbeständigkeit zunächst ansteigt. Bei 1 h Hydrolysezeit wird der höchste Streulichtverlust nach Abriebbehandlung mit 10,7 % Haze erreicht. Nach 2 h Hydrolysezeit bis zu 16 h Hydrolysezeit steigt die Abriebbeständigkeit auf Werte < 6 % Haze an. Eine längere Hydrolysedauer des GPTES von 48 h führt wieder zu geringeren Werten in der Abriebbeständigkeit mit Werten von > 6 % Haze.

Aus den vorangegangenen Untersuchungen kann man feststellen, dass die Menge des Hydrolysewassers und die Hydrolysezeit einen sehr starken Einfluß auf die Eigenschaften der Schichten hat. Dieser Effekt ist durch unterschiedliches Hydrolyse/ Kondensationsverhalten des GPTMS und GPTES zu erklären und wurde anhand der <sup>29</sup>Si-NMR-Spektroskopie weiter untersucht.

### 6.2.3 $^{29}\text{Si}$ -NMR-Spektroskopische Untersuchungen

Um Aufschlüsse über das Hydrolyse- und Kondensationsverhalten von GPTMS- bzw. GPTES-Systemen zu erhalten, wurden Hydrolysate anhand der  $^{29}\text{Si}$ -NMR-Spektroskopie untersucht.

$^{29}\text{Si}$ -NMR-Spektren zeigen Verschiebungen der Siliciumatome in Abhängigkeit ihrer unterschiedlichen Umgebung (Bindungen). GPTMS und GPTES können jeweils 3 Hydrolyse- bzw. Kondensationsstufen durchlaufen. Es resultiert die Bezeichnung  $T_i$  für die verschiedenen auftretenden Kondensationsstufen, d.h.  $T_0$  entspricht Edukt bzw. Hydrolysat,  $T_1$  bis  $T_3$  beschreiben die drei möglichen Kondensationsgrade. Edukt  $T_0^0$  und die drei möglichen Hydrolysestufen  $T_0^{1-3}$  werden über die entsprechende Hochzahl beschrieben. Durch die Vielzahl der entstehenden Verbindungen, in denen die Zahl der OH- und OR- Gruppen an den Siliciumatomen stark variiert, treten die Reaktionsprodukte von Hydrolyse und Kondensation in den Spektren als Multiplets auf. In Tabelle 20 sind die charakteristischen chemischen Verschiebungen  $\delta$  der Hydrolyse und Kondensationsstufen von GPTMS und GPTES bezogen auf Tetramethylsilan (TMS) als Standard zusammengestellt.

Tabelle 20: Charakteristische chemische Verschiebungen  $\delta$  der Hydrolyse- und Kondensationsstufen von GPTMS und GPTES ( $^{29}\text{Si}$ -NMR) bezogen auf TMS als Standard

GPTMS		GPTES	
? Hydrolysate	Zuordnung	? Hydrolysate	Zuordnung
-42,1	$T_0^0$	-45	$T_0^0$
-41,3	$T_0^1$	-43,6	$T_0^1$
-40,9	$T_0^2$	-41,9	$T_0^2$
-40,5	$T_0^3$	-40,3	$T_0^3$
? Kondensate	Zuordnung	? Kondensate	Zuordnung
-48 bis -52	$T_1$	-49 bis -53	$T_1$
-56 bis -60	$T_2$	-56 bis -60	$T_2$
-65 bis -70	$T_3$	-64 bis -72	$T_3$

Anhand der in Tabelle 20 aufgeführten Verschiebungen wurden nachfolgende Untersuchungen zum Hydrolyse- und Kondensationsgrad unter variierenden Bedingungen durchgeführt. Dazu wurden die Silane mit unterschiedlichen Gehalten an 0,1 N HCl versetzt und nach 2 h Hydrolysezeit die Hydrolyse und Kondensationssignale spektroskopisch detektiert. Die Originalspektren sind im Anhang aufgeführt.

In ersten Untersuchungen, wurde der Einfluß unterschiedlicher Hydrolysewassermengen (1/1,5/2 st) beim GPTMS-System untersucht. Die Spektren wurden integriert und die Integrationspeaks auf 100% normiert (Bild 27), d.h. die Summe der Integration über die Edukte, anhydrolysierte Spezies und Kondensate ist 100. Diese Abbildung gibt noch keine Aussage über den Kondensationsgrad, sondern dient zum Vergleich der einzelnen Signale im Verhältnis zueinander.

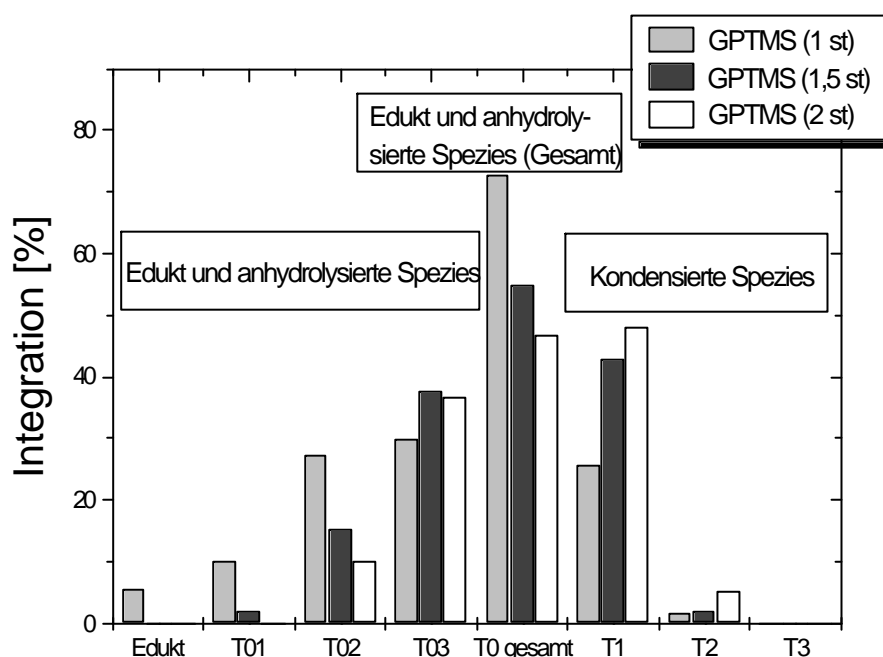


Bild 27:  $^{29}\text{Si}$ -NMR-Spektroskopische Untersuchung von GPTMS-Systemen mit unterschiedlichen Gehalten an Hydrolysewasser in Form von 0,1 N HCl nach 2 h Hydrolysezeit (st=stöchiometrisch). Die Fehlerbreite resultiert aus der Ungenauigkeit des Auswerteverfahrens und liegt bei ca. 2 %.

Aus den  $^{29}\text{Si}$ -spektroskopischen Untersuchungen sind deutlich die Abhängigkeiten vom Hydrolyse und Kondensationsgrad der untersuchten Systeme zu erkennen. Nach 2 h

Hydrolysezeit liegen beim GPTMS (1 st) noch 5,5 % der Verbindungen als Edukt vor. Insgesamt 72,8 % der Silane liegen in einem nicht kondensierten, also als Edukt oder in einem nicht vernetzten hydrolysierten Zustand vor wobei 10% einfach hydrolysiert ( $T_0^1$ ), 27,3% zweifach hydrolysiert ( $T_0^2$ ) und 30% dreifach hydrolysiert ( $T_0^3$ ) vorliegen.

Unter gleichen Bedingungen liegt bei höherer Hydrolysewassermenge beim GPTMS (1,5 st) kein Edukt vor. Nur noch 55 % der Silane liegen in einem nicht kondensierten Zustand vor, wobei 2,1% einfach hydrolysiert ( $T_0^1$ ), 15,2% zweifach hydrolysiert ( $T_0^2$ ) und 37,7% dreifach hydrolysiert ( $T_0^3$ ) vorliegen.

Bei weiterer Steigerung der Hydrolysewassermenge beim GPTMS (2 st) liegen weder Edukt noch einfach hydrolysierte Spezies vor. 46,8 % der Silane liegen in einem nicht kondensierten Zustand vor, wobei 10,13% zweifach hydrolysiert ( $T_0^2$ ) und 36,7% dreifach hydrolysiert ( $T_0^3$ ) vorliegen.

Mit steigender Hydrolysewassermenge nimmt die Menge der nicht kondensierten Gruppen insgesamt ( $T_{0\text{gesamt}}$ ) ab mit 72% bei 1 st Hydrolyse, 55% bei 1,5 st Hydrolyse und 47% bei 2 st Hydrolyse, wobei die überwiegende Anzahl mit steigender Hydrolysemenge als vollständig hydrolysiertes  $T_0^3$ -Hydrolysat vorliegt. Die Hydrolyse steigt insgesamt mit höherem Wassergehalt. Restedukt und nur einfach hydrolysierte Spezies sind bei 2 st Hydrolyse nicht mehr vorhanden, d.h man kann unter den vorgegebenen Bedingungen eine fast vollständige Hydrolyse detektieren.

Die Kondensation schreitet bei steigender Hydrolysewassermenge sowohl bei den  $T_1$  (1st-25%  $T_1$ / 1,5st-43%  $T_1$ / 2st-48%  $T_1$ ) wie auch bei den  $T_2$  Kondensaten (1st-1,8%  $T_2$ / 1,5st-2,1%  $T_2$ / 2st-5,1%  $T_2$ ) voran. Dreifach kondensierte Spezies( $T_3$ ) konnten unter den Reaktionsbedingungen noch nicht detektiert werden.

Zusammenfassend ist festzustellen, dass unter den betrachteten Bedingungen (RT, 2 h Hydrolysezeit) mit steigender Hydrolysewassermenge in einem GPTMS-System sowohl Hydrolyse als auch Kondensationsreaktionen beschleunigt ablaufen, so dass im Gegensatz zu einem 1 st hydrolysierten System in einem 2 st hydrolysierten System kein Restedukt mehr vorhanden ist und bereits hohe Kondensationsstufen erreicht werden.

Im weiteren wurde der Einfluß der Wasserkonzentration auf Hydrolyse/ Kondensation am Vergleich GPTMS und GPTES bei ansonsten gleichen Reaktionsbedingungen (2 h Hydrolysezeit, RT) untersucht (Bild 28).

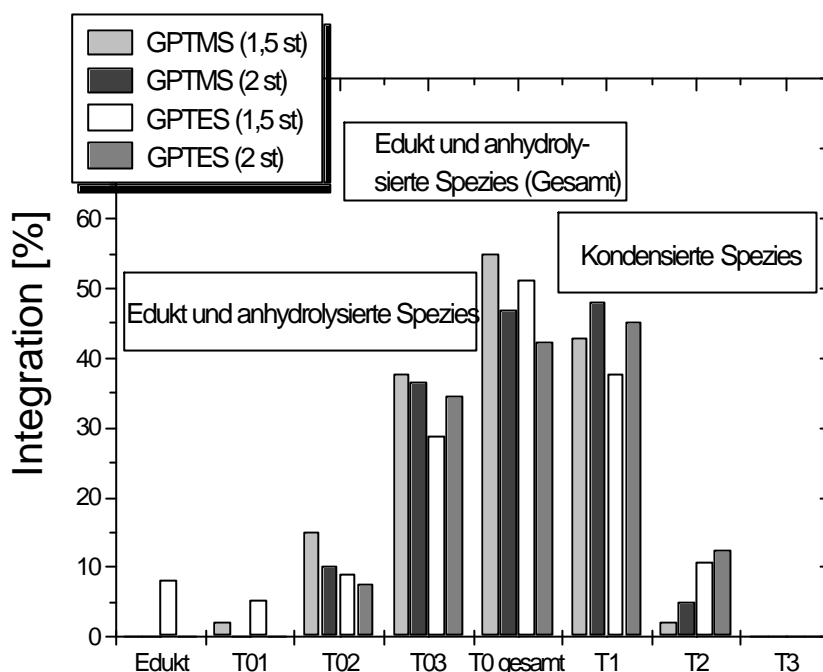


Bild 28:  $^{29}\text{Si}$ -NMR-Spektroskopische Untersuchung von GPTMS und GPTES-Systemen mit unterschiedlichen Gehalten an Hydrolysewasser in Form von 0,1 N HCl nach 2 h Hydrolysezeit (st=stöchiometrisch). Die Fehlerbreite resultiert aus der Ungenauigkeit des Auswerteverfahrens und liegt bei ca. 2 %.

In Bild 28 sind die integrierten Hydrolyse und Kondensationssignale (auf 100% normiert) von GPTMS und GPTES nach 2 Stunden Hydrolyse (1,5 und 2 st) durch  $^{29}\text{Si}$ -NMR bei RT detektiert dargestellt.

Die Signale des GPTMS wurden bereits in Bild 27 dargestellt und diskutiert und sind hier zur besseren Übersicht und zum Vergleich mit den GPTES Signalen aufgeführt. Nach 2 h Hydrolysezeit liegen beim GPTES (1,5 st) noch 8,1 % der Verbindungen als Edukt vor. 51,3 % der Silane liegen in einem nicht kondensierten Zustand ( $T_{0\text{gesamt}}$ ) vor, wobei 5,4% einfach hydrolysiert ( $T_0^1$ ), 9% zweifach hydrolysiert ( $T_0^2$ ) und 28,8% dreifach hydrolysiert ( $T_0^3$ ) vorliegen.

Unter gleichen Bedingungen liegt bei höherer Hydrolysewassermenge beim GPTES (2 st) kein Edukt vor. Nur noch 42,2 % der Silane liegen in nicht kondensiertem Zustand ( $T_{0\text{gesamt}}$ ) vor, wobei keine einfach hydrolysierten Spezies ( $T_0^1$ ), 7,7% zweifach hydrolysiert ( $T_0^2$ ) und 34,5% dreifach hydrolysiert ( $T_0^3$ ) vorliegen.

Die Kondensation schreitet beim GPTES bei steigender Hydrolysewassermenge sowohl bei den  $T_1$  (1,5st-37,8%  $T_1$ / 2st-45,3%  $T_1$ ) wie auch bei den  $T_2$  Kondensaten (1,5st-10,8%  $T_2$ / 2st-12,5%  $T_2$ ) voran. Dreifach kondensierte Spezies ( $T_3$ ) konnten wie beim GPTMS auch beim GPTES unter den gegebenen Reaktionsbedingungen noch nicht detektiert werden.

Zum Vergleich von GPTMS und GPTES bei gleichen Hydrolysebedingungen liegen bei 1,5 st Hydrolyse beim GPTMS eine erhöhte Anzahl an nicht kondensierten Spezies mit 55% gegenüber 51,3%  $T_{0\text{gesamt}}$  beim GPTES vor. Beim GPTMS ist gegenüber dem GPTES eine verstärkte Hydrolysereaktion mit 68%  $T_0^3$  gegenüber nur 56%  $T_0^3$  beim GPTES zu detektieren. Edukt kann unter 1,5 st Hydrolyse mit 8,1% nur beim GPTES gefunden werden.

Bei 2 st Hydrolyse liegen beim GPTMS im Vergleich zum GPTES wie bei der 1,5 st Hydrolyse eine höhere Anzahl an nicht kondensierten Spezies  $T_{0\text{gesamt}}$  mit 46,8% gegenüber 42,2%  $T_{0\text{gesamt}}$  beim GPTES vor. Die Hydrolysereaktion am Vergleich des  $T_0^3$  Signals zeigt, dass sowohl beim GPTMS als auch beim GPTES ca. 80 % der Hydrolysate als dreifach hydrolysierte Spezies und ca. 20% als zweifach hydrolysierte Spezies  $T_0^2$  vorliegen. Es zeigt sich also, dass das Hydrolyseverhalten bei 2 st Hydrolyse tendenziell dazu führt, dass sowohl beim GPTMS als auch beim GPTES unter den gegebenen Bedingungen eine fast vollständige Hydrolyse stattfindet.

Zum besseren Vergleich des Kondensationsverhaltens wurde im weiteren von GPTMS und GPTES aus den integrierten Spektren der Kondensationsgrad in den Vorhydrolysaten durch die nachfolgende Formeln (Gleichung 6) ermittelt.

Kondensationsgrad K

$$K = (0 \cdot T_0 + 1 \cdot T_1 + 2 \cdot T_2 + 3 \cdot T_3) / 3 \cdot T_{3 \text{ (max/theoret.)}}} \quad (6)$$

mit  $T_{3 \text{ (max/theoret.)}}} = \text{Summe aller Si-Spezies } (T_0 + T_0^{1-3} + T_{1-3}) = 100\%$

Die erhaltenen Ergebnisse sind in Bild 29 zusammengefaßt.

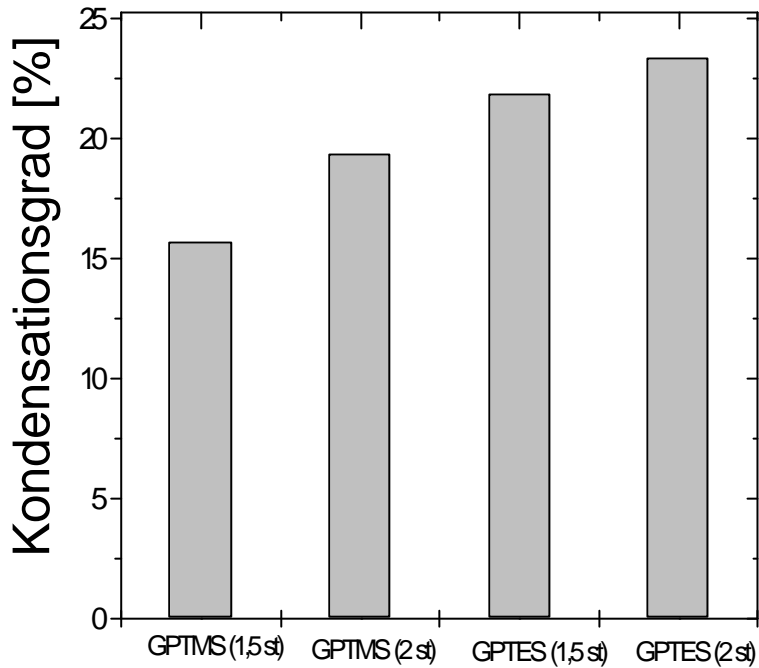


Bild 29: Nach Gleichung (6) berechnete Kondensationsgrade aus  $^{29}\text{Si}$ -NMR-spektroskopischen Untersuchungen von GPTMS bzw. GPTES Systemen mit unterschiedlichen Gehalten an Hydrolysewasser in Form von 0,1 N HCl (st=stöchiometrisch) nach 2 Stunden Reaktionszeit. Die Fehlerbreite resultiert aus der Ungenauigkeit des Auswerteverfahrens und liegt bei ca. 2 %.

Aus der Auftragung in Bild 29 erkennt man deutlich den Zusammenhang zwischen Hydrolysewassermenge, Art der Alkoxyfunktion am Silan und dem Kondensationsgrad. Den niedrigsten Kondensationsgrad mit 16% hat GPTMS (1,5 st) unter den vorgegebenen Bedingungen. Bei Erhöhung des Wassergehaltes auf 2 st steigt der Kondensationsgrad unter ansonsten identischen Bedingungen auf 19% an. Das gleiche Verhalten zeigt auch GPTES bei 1,5 st Hydrolyse mit einem Kondensationsgrad von 22%.



22% und bei 2 st Hydrolyse von 26 %. Insgesamt liegt der Kondensationsgrad bei gleichen Hydrolysebedingungen beim GPTES um ca. 6-8 % höher als beim GPTMS. Der Kondensationsgrad steigt mit Erhöhung der Hydrolysewassermenge, aber auch mit der Länge der Alkoxygruppe.

Zusammenfassend ist festzustellen, dass unter den betrachteten Bedingungen (RT, 2 h Hydrolysezeit) mit steigender Hydrolysewassermenge in einem GPTMS- wie auch in einem GPTES System sowohl Hydrolyse als auch Kondensationsreaktionen beschleunigt ablaufen, so dass im Gegensatz zu einem 1 st hydrolysierten System in einem 2 st hydrolysierten System kein Restedukt mehr vorhanden ist und bereits hohe Kondensationsstufen erreicht werden. Die Hydrolysereaktion ist beim GPTES gegenüber dem GPTMS verlangsamt, beim Kondensationsverhalten ist der umgekehrte Verlauf festzustellen. Aus den Ergebnissen der Abriebbeständigkeit ist bei den untersuchten Systemen zu sagen, dass ein höherer Kondensationsgrad in dem untersuchten Bereich sich positiv auf die mechanischen Eigenschaften des Systems auswirkt.

#### **6.2.4 Wertung der Ergebnisse bis zu diesem Zeitpunkt**

Beim System GPTES:BPA:MI hat sich das Verhältnis 1:0,4:0,05 als sehr vielversprechend gezeigt. GPTMS wurde im weiteren Verlauf der Arbeit nicht mehr verwendet. Durch Hydrolyseuntersuchungen hat sich gezeigt, dass mit einer 2 st Hydrolyse des GPTES sowohl Haftung auf den plasmabehandelten PMMA - Oberflächen, als auch sehr gute Abriebbeständigkeiten erreicht wurden mit Werten von 5-6 % Haze nach 1000 Zyklen Taber Abraser. Die Wasserstabilität des Systems ist in Korrelation mit der Haftung bei der 2 st Hydrolyse sehr gut mit 21 Tagen Auslagerung ohne Befund.

Im weiteren Verlauf der Arbeit wurde die Untersuchung alternativer bisphenolischer Verbindungen als Ersatz zum BPA durchgeführt und die Eigenschaften der resultierenden Systeme überprüft.

### **6.3 Untersuchung alternativer bisphenolischer Verbindungen**

Zur Überprüfung des Einflusses der bisphenolischen Verbindungen auf die chemischen und mechanischen Eigenschaften des Systems wurde eine Auswahl bisphenolischer Verbindungen als Ersatz für das BPA ins System GPTES/MI (1:0,05) eingebaut und die Eigenschaften untersucht. Aus den Voruntersuchungen hat sich der Bereich GPTES:BPA 1:0,4 als optimale Konzentration für die Abriebbeständigkeit des Systems gezeigt. Als Ersatz für das BPA wurde eine Auswahl von Bisphenolen (BP), sowie eine trisphenolische Verbindung (TP) untersucht (Bild 30). Aliphatische Alkohole vernetzen nach [31] nicht mit dem Epoxidring und wurden aus diesem Grund aus den Untersuchungen ausgeschlossen.

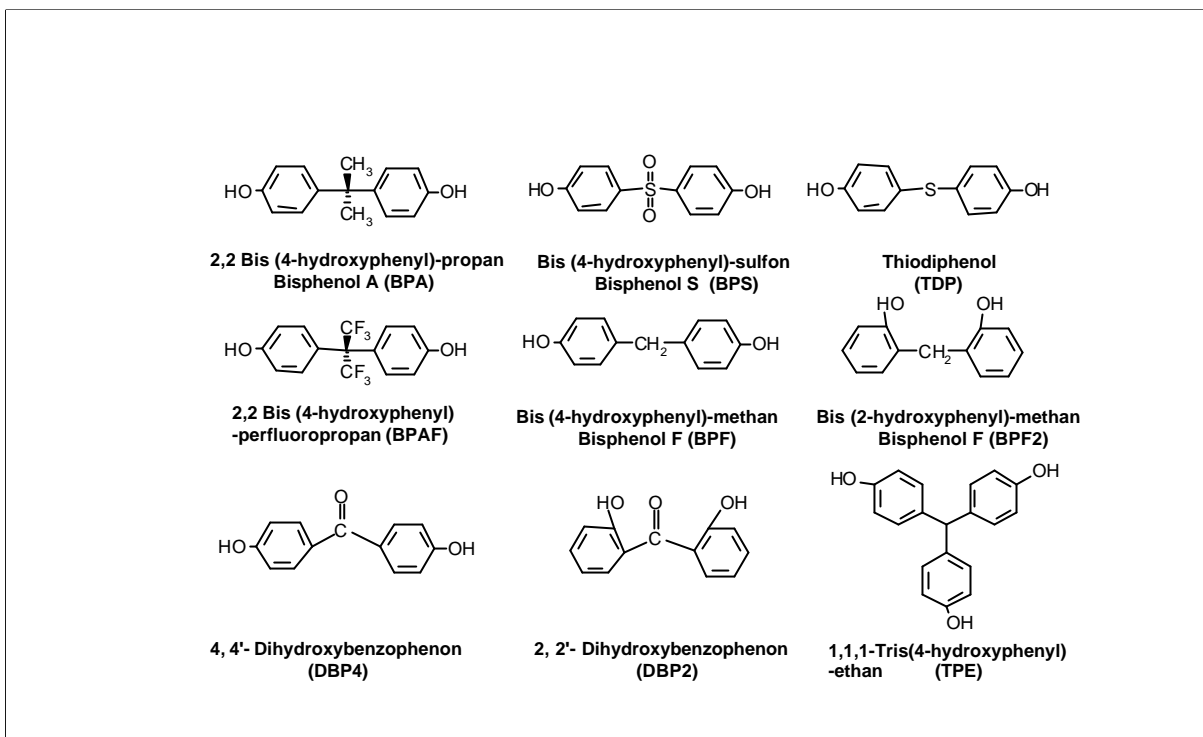


Bild 30: Struktur und verwendete Abkürzungen der eingesetzten bis- bzw. trisphenolischen Verbindungen

Die Auswahl der bisphenolischen Verbindungen unterscheidet sich in der Polarität der „mittelständigen“ Gruppe zwischen den zwei Phenolenden und dem dadurch resultierenden induktiven und mesomeren Einflüsse auf die phenolische reaktive Endgruppen der Moleküle. Auch die Stellung der OH-Gruppen (in ortho oder para Stellung) wurde variiert. Der Einfluß der polaren Gruppen (DBP4, BPS, TDP...) bzw. unpolarer (BPAF) oder sterisch einfacherer Verbindungen (BPF) im Vergleich zu den Materialeigenschaften bei Verwendung von BPA wurde anhand von mechanischen Eigenschaften, chemischer Beständigkeit, UV-Beständigkeit und Wasserbeständigkeit untersucht.

Der eingesetzte Gehalte an bisphenolischen Verbindungen erfolgte in der aus den Voruntersuchungen mit BPA erhaltenen Konzentration von 1:0,4. Die Konzentration des untersuchten Trisphenol wurde aufgrund der 3 reaktiven Gruppen dementsprechend auf ein Verhältnis 1:0,27 angepaßt.

Die Darstellung der Sole erfolgte durch zweifachstöchiometrische Vorhydrolyse des GPTES (2 H<sub>2</sub>O pro Alkoxyfunktion des GPTES) mit 0,1 N HCl. Nach zweistündigem

Rühren wurden die Sole mit den entsprechenden Bisphenolen (bzw. dem Trisphenol TP) versetzt (Molverhältnis GPTES:BP=1:0,4/ GPTES:TP=1:0,27) und mit Isopropoxyethanol (IPE) auf einen Feststoffgehalt von 40% verdünnt. Nach vollständigem Auflösen der Verbindungen (ca. 30 min) wurde 5 Mol% (bezogen auf GPTES) 1-Methylimidazol als Starter und Byk 306 (0,5 Gew%) als Verlaufsmittel zugesetzt und innerhalb weniger Minuten beschichtet. Als Substrate wurden 10X10 cm große plasmavorbehandelte PMMA-Platten verwendet. Die Herstellung der Beschichtungen erfolgte mittels Schleuderbeschichtung (Spin coating) bei Raumtemperatur. Die Aushärtung erfolgte bei 130 °C 16 h im Trockenschrank.

### 6.3.1 Optische Charakterisierung und Haftungsuntersuchungen

In ersten Untersuchungen wurden die Schichten der Systeme GPTES/BP/MI (1:0,4:0,05) bzw. des Systems GPTES/TP/MI (1:0,27:0,05) optisch begutachtet und die Haftung nach Gitterschnitt und Tape-Test bestimmt (Tabelle 21).

Tabelle 21: Zusammenfassung der Versuche zur Überprüfung der Haftung auf plasma-behandelten PMMA-Substraten mit Schichten des Systems GPTES/phenolische Verbindung/MI (1:0,4:0,05) bzw. GPTES/TP/MI (1:0,27:0,05) anhand Gitterschnitt und Tape-Test (Gt 0, TT 0 =sehr gute Haftung; Gt 5, TT 5 = Ablösung der Schicht; a, b ,c = Spezifizierung für TT 5 (siehe Kap.6.1.1)) bei Variation der phenolischen Verbindungen

System	optischer Eindruck	GT	TT
BPA	transparent, gute Benetzung	0-1	0-1
BPS	transparent, gute Benetzung	0-1	0-1
TDP	transparent, gute Benetzung	0-1	0-1
BPAF	transparent, gute Benetzung	0-1	0-1
BPF	transparent, gute Benetzung	0-1	0-1
BPF2	braun, schlechte Benetzung	0-1	0-1
DBP4	transparent, gute Benetzung	0-1	0-1
DBP2	gelblich, gute Benetzung	0-1	0-1
TPE	Ausfällungen, schlechte Benetzung	3-4	5c

Aus der Auftragung in Tabelle 21 kann man erkennen, dass unter den vorgegebenen Synthesebedingungen mit BPF2 und TPE durch Fehlstellen in der Beschichtung und

Verfärbungen keine auswertbaren Schichten erhalten wurden. Mit der trisphenolischen Verbindung treten zusätzlich noch Haftungsprobleme auf (GT/TT=3-4/5c). Die Ausfällungen können durch sterische oder polaritätsbedingte Lösungseffekte, die Verfärbungen durch Verschiebungen innerhalb des  $\pi$ -Systems der Benzolringe der bisphenolischen Verbindungen nach Reaktion oder durch Umlagerungsprozesse während der Aushärtung erklärt werden. Da die Transparenz der Beschichtungen für die Zielsetzung der Arbeit essentiell ist, wurden die Versuche als Vorversuche gewertet und aus Zeitgründen keine genauen Strukturaufklärungen durchgeführt. BPF2 und TPE wurden bei den weiteren Untersuchungen nicht mehr berücksichtigt.

Alle anderen eingesetzten bisphenolischen Verbindungen (BP's) haben zu transparenten bzw. leicht gelblichen Systemen geführt und wurden im weiteren auf mechanische Eigenschaften, chemische Beständigkeit, UV-Beständigkeit und Wasserstabilität untersucht.

### **6.3.2 Untersuchung der mechanischen Eigenschaften**

Schichten der Systeme GPTES/BP/MI (1:0,4:0,05) wurden mittels Taber-Abraser-Test (CS10 F, 500g/Rolle) bezüglich ihrer Abriebbeständigkeit mit Variation der bisphenolischen Verbindungen untersucht. Die Schichten wurden mittels Spincoating auf plasmavorbehandeltem PMMA beschichtet und bei 130°C 16 h ausgehärtet. Die Schichtdicken wurden einheitlich auf 8  $\mu\text{m}$  eingestellt und mittels eines Profilometers überprüft. Die Charakterisierung erfolgte durch Messung des Streulichtverlustes (Haze) nach 1000 Zyklen. Die Ergebnisse sind in Bild 31 zusammengefaßt.

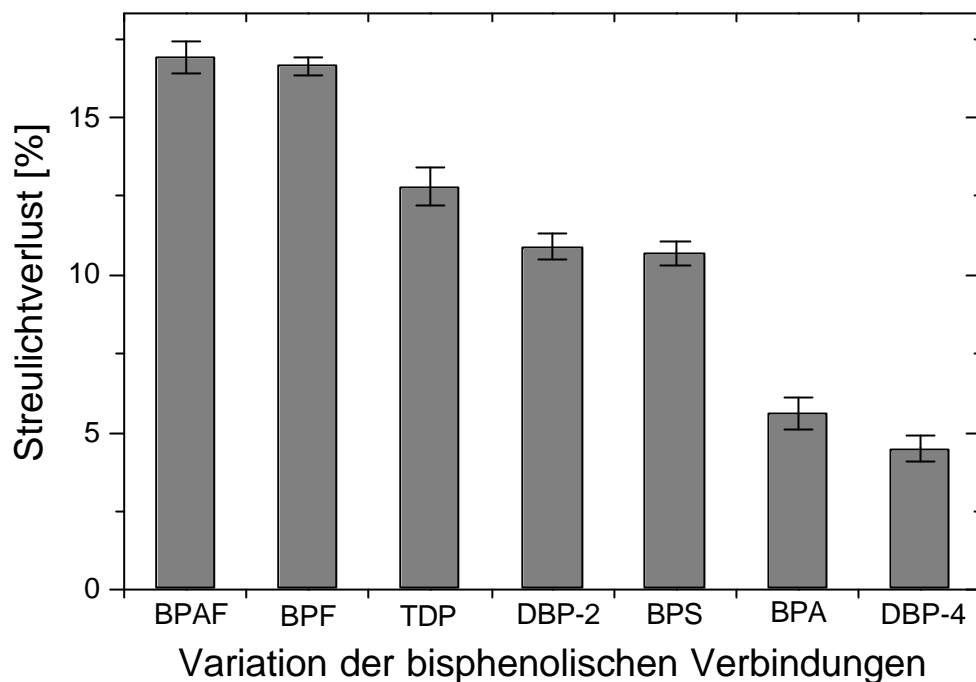


Bild 31: Untersuchungen der Abriebbeständigkeit durch Taber-Abraser-Behandlung (CS10 F, 500g/Rolle) an Schichten des Systems GPTES/ BP/ MI (1:0,4:0,05) mit Variation der bisphenolischen Verbindungen (Schichtdicken 8  $\mu\text{m}$ ). Die Schichten wurden mittels Spincoating auf plasmavorbereitetem PMMA beschichtet und bei 130°C 16 h ausgehärtet. Die Charakterisierung erfolgte mittels Messung des Streulicht-verlustes (Haze) nach 1000 Zyklen

Aus Bild 31 erkennt man einen deutlichen Einfluß der verwendeten bisphenolischen Verbindung auf die Abriebbeständigkeit. Das Benzophenonderivat DBP4 zeigt hierbei mit einer Abriebbeständigkeit von 4% Haze die besten Eigenschaften. BPA liegt mit 5,6 % ebenfalls sehr gut in der Abriebbeständigkeit. BPS, DBP2 und TDP folgen mit einer eher moderaten Abriebbeständigkeit zwischen 10 und 15 % Haze und BPF und BPAF zeigen mit Werten > 15% Haze die schlechtesten Eigenschaften der getesteten Bisphenole unter den vorgegebenen Bedingungen. Die Ursachen für die drastischen Unterschiede in der Abriebbeständigkeit der getesteten Bisphenole sind vielschichtig. Es treten sowohl induktive, mesomere, als auch sterische Effekte auf, die sich auf die Reaktionsgeschwindigkeiten, die Bindungsstruktur und damit die resultierende Festigkeiten der Schichten auswirken. Eine detailliertere Untersuchung der Haupt- und

Nebeneinflüsse der auftretenden Effekte würde den Rahmen der vorliegenden Arbeit sprengen und kann in nachfolgenden Arbeiten durchgeführt werden.

### **6.3.3 Untersuchung der Wasserstabilität**

Im weiteren wurde die Wasserstabilität bei Variation der bisphenolischen Komponenten (Tabelle 21) in Systemen GPTES:BP's:MI = 1:0,4:0,05 untersucht. Die entsprechenden Systeme wurden mittels Spincoating auf PMMA (Proben 5X10 cm) appliziert und 16 h bei 130°C gehärtet. Die Auslagerung erfolgte bei 75°C in deionisiertem Wasser. Die Proben wurden 21 Tage eingelagert und täglich auf optische Veränderungen geprüft. Keine der untersuchten Proben zeigte nach der maximalen Einlagerungszeit optische Veränderungen oder Schäden.

### **6.3.4 Untersuchungen zur UV-Beständigkeit**

Um eine Eignung der Schichtsysteme mit variierenden BP's für einen Einsatz unter Sonnenbestrahlung zu gewährleisten, sollten die entsprechenden Systeme über ausreichende UV-Beständigkeit verfügen. Zur Untersuchung der UV-Beständigkeit wurden Schichten auf transparentem PMMA 21 Tage in einem Suntest ohne Filtereinheit und unter Vollast der Strahlung ausgelagert. Die Charakterisierung der Proben erfolgte mittels UV-Messungen und Bestimmung des Gelbwertes.

Diese Beanspruchung stellt eine Härtebelastung dar, die eine Außenbewitterung um einen entsprechenden Faktor nachstellt. Dieser Faktor ist aufgrund der unterschiedlichen Bewitterungsstärken bei Außenbelastungen (Wüste, schattig, Regenbelastung ...) keine Konstante, sondern hängt stark an dem jeweiligen Anwendungsfall der Schicht ab. Es hat sich gezeigt, dass der Suntest ohne Filter mit einer Strahlungsdauer von 21 Tagen einen Vortest darstellt, der eine mehrjährige Außenbewitterung simuliert. Als Grenzwert für eine Auslagerung ist ein Gelbwert < 5 nach 21 Tagen Belastung angestrebt. Der Test dient zum Vergleich der Schichten untereinander. Bei entsprechenden Anwendungsfeldern, wie Automobil, Flugzeug oder Architektur, müssen die für die jeweiligen Anwendungen vorgesehenen Tests für eine Zulassung der Schicht durchgeführt werden, die den Rahmen der vorliegenden Arbeit

gesprengt hätten. Die Ergebnisse der Untersuchungen sind in Bild 32 zusammengestellt.

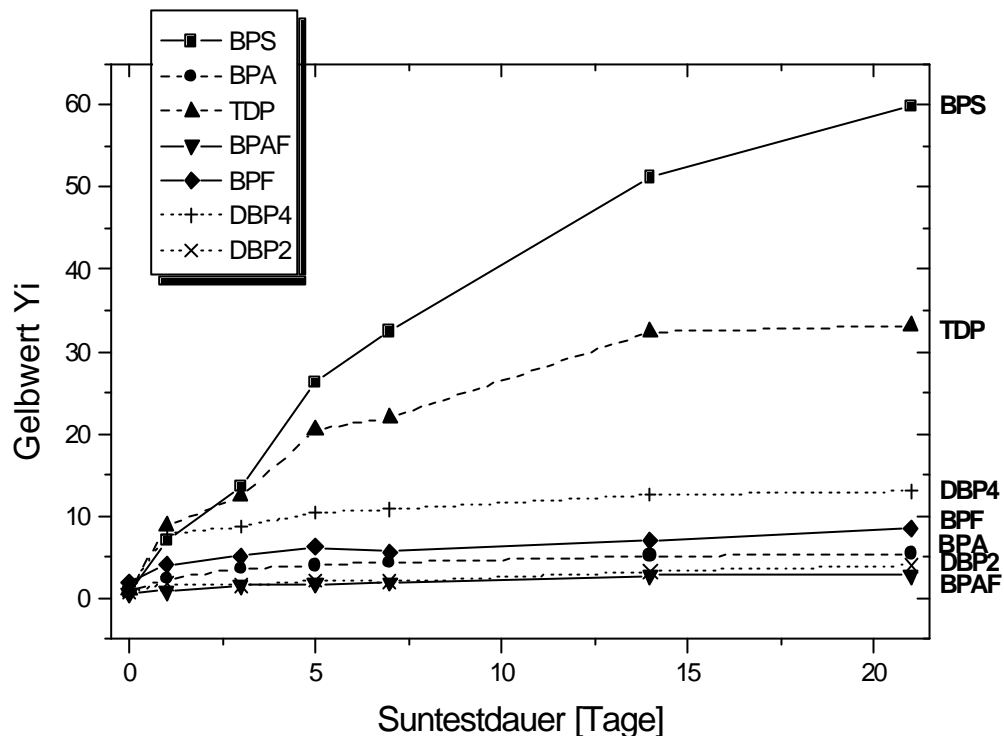


Bild 32: Untersuchung zur UV-Stabilität von Beschichtungen auf transparentem PMMA von Systemen GPTES/BP/MI (1:0,4:0,05) mit variierenden bisphenolischen Verbindungen (Schichtdicken 7  $\mu\text{m}$ ). Die Bestrahlung erfolgte in einem Suntest (ohne Filter, volle Intensität) über die Dauer von 21 Tagen. Die Vergilbung der Schichten wurde durch Gelbwertmessungen (UV-Vis) bestimmt.

Aus der Auftragung in Bild 32 erkennt man, dass von den getesteten bisphenolischen Verbindungen die Schicht mit BPAF mit einem Gelbwert von 2,8 nach 21 Tagen Bestrahlungszeit die besten Ergebnisse in den UV-Tests zeigt. DBP2 mit einem Gelbwert von 4,2 und BPA mit einem Gelbwert von 5,4 liegen nach der Bestrahlungszeit von 21 Tagen noch in einem akzeptablen Vergilbungsbereich. Nur moderate UV-Stabilitäten von Gelbwerten zwischen 6 und 10 zeigen Schichten mit BPF und DBP4. Absolut instabil gegen UV-Belastung sind die Schichten mit schwefelhaltigen bisphenolischen Verbindungen mit Gelbwerten von 34 (TDP) und 60 (BPS) nach der UV-Belastung von 21 Tagen.

Eine Erklärung der unterschiedlichen UV-Stabilitäten liegt im Unterschied in der Gruppe zwischen den beiden Phenolen der bisphenolischen Verbindungen und der Stellung der



OH-Gruppen am Phenolring. Eine Übersicht mit den entsprechenden Mittelgruppen zeigt Bild 33.

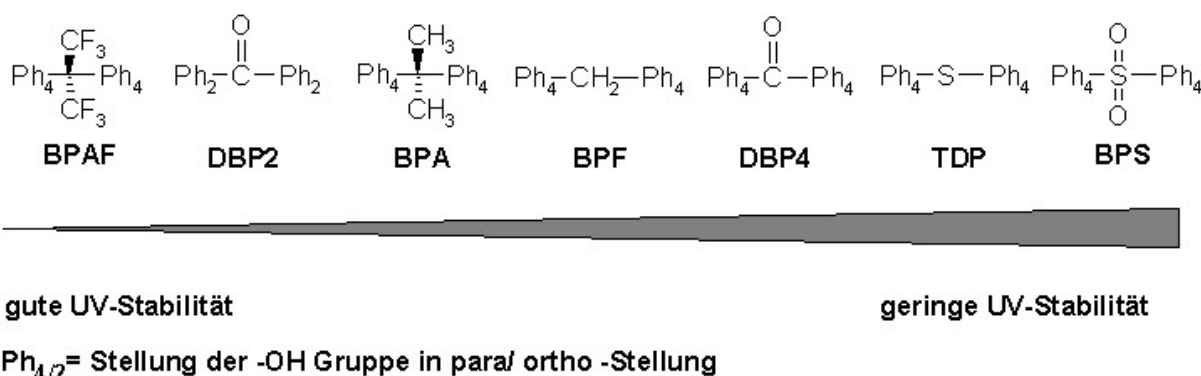


Bild 33: Übersicht über die eingesetzten Bisphenole nach UV-Stabilitäten geordnet (Ph = Phenol, die Zahl zeigt die Stellung der OH-Gruppe am Phenolring)

Einen Aufschluß über die unterschiedlichen UV-Stabilitäten im System GPTES/BP/MI (1:0,4:0,05) der in Bild 33 aufgelisteten bisphenolischen Verbindungen geben die aus der Photochemie bekannten Gesetzmäßigkeiten. Schwefelhaltige organische Verbindungen (Sulfide, Sulfoxide) zeigen aufgrund der geringeren Bindungsenergie der C-S Bindung (289 kJ/Mol) gegenüber der C-C Bindungen (347 kJ/Mol) eine höhere Affinität gegen UV-Licht. Es erfolgt sehr leicht ein radikalischer Bruch der C-S- Bindung (Photolyse), so dass unkontrollierte Umlagerungen und Aufspaltung der Moleküle zur Vergilbung der Matrix führen. In Benzophenonverbindungen ohne Hydroxygruppen in ortho-Stellung am angrenzenden Phenol führt die zentrale -C=O Bindung durch mesomere Effekte zu einer Schwächung der Bindungsenergie Ph-C. Aus diesem Grund werden Benzophenone auch als UV-Starter eingesetzt, so dass auch beim DBP4 eine Aufspaltung und damit geringe UV-Beständigkeit der Beschichtung zu erwarten war. Der gleiche Effekt ist auch im Vergleich des BPS zum TDP festzustellen. Auch hier führen die mittelständigen =O Bindungen des BPS zu einer Schwächung der Ph-C Bindung.

Anders verhält es sich beim DBP2. Steht die Hydroxygruppe in ortho-Stellung, wird UV-Licht absorbiert und über Ringschluß mit der mittelständigen Sauerstoffgruppe in thermische Energie umgewandelt, weswegen derartige Verbindungen auch als UV-Absorber in Polymere eingearbeitet werden.

BPA und BPF weisen Kohlenwasserstoffgruppen auf, wobei man beim BPA annehmen kann, dass durch sterische Hinderung der Propylgruppe nach UV-Bindungsbruch das Molekül weniger zum Umlagern neigt, als die sterisch weniger anspruchsvolle CH<sub>2</sub>-Gruppe des BPF.

BPAF, die UV-stabilste Verbindung der Reihe, wird durch die Fluorreste an der Propylgruppe stabilisiert. Durch die starke Elektronegativität der Fluorverbindungen werden Elektronen vom mittelständigen Kohlenstoff weggezogen und der +I-Effekt des mittleren Kohlenstoffs unterstützt. Dadurch entsteht eine hohe Partialladung  $\delta^+$  am Kohlenstoff, wodurch die Bindungen zum Phenol extrem verstärkt werden und ein Bindungsbruch durch die UV-Strahlung weniger wahrscheinlich wird.

Die Ermittlung der genauen Bindungsenergien in Korrelation zur UV-Beständigkeit würde den Rahmen der Arbeit sprengen. Für weiterführende Untersuchungen ist die tendenzielle Möglichkeit gezeigt, durch die Wahl der bisphenolischen Verbindung sehr UV-stabile Beschichtungsmaterialien auf Basis Epoxisilan/ Diol zu erhalten.

### **6.3.5 Untersuchung der chemischen Beständigkeit nach DIN 198**

Schichten der Systeme GPTES/BP/MI (1:0,4:0,05) wurden nach der EN 198, einer DIN für Acrylwannen im Badezimmerbereich mit Variation der bisphenolischen Verbindungen auf ihre Chemikalienbeständigkeit hin untersucht. Die Schichten wurden mittels Spincoating auf plasmavorbehandeltem PMMA beschichtet und bei 130°C 16 h ausgehärtet. Die Schichtdicken wurden einheitlich auf 7 µm eingestellt und mittels eines Profilometers überprüft.

Die Messung der Chemikalienbeständigkeit nach DIN 198 erfolgt über Verwendung und Einwirkung vorgeschriebener Reagenzien auf die Oberflächen (Tabelle 22). Mit Ausnahme der Waschmittels werden alle Reagenzien bei 25°C angesetzt und verwendet. Das Waschmittel wird bei 85°C einwirken lassen.

Die Platten werden vor der Prüfung mit heißem Seifenwasser gründlich gereinigt und mit einem sauberen Tuch vor und nach jeder Prüfung getrocknet. Auf jede Prüffläche sind 1 cm<sup>3</sup> der entsprechenden Prüflösung zu geben. Man deckt den sich bildenden Tropfen mit einem Uhrglas ab und lässt die Lösung 2 h bei RT (25°C) einwirken. Nach der Einwirkzeit wird die Schaumstoffscheibe des nach der DIN 198 angefertigten

Reinigungsgerätes in entsalztes Wasser getaucht und dann läßt sie mit einer Drehzahl von  $60 \text{ min}^{-1}$  in der Reinigungsapparatur rotieren. Die Kriterien zur Auswertung der Ergebnisse sind im Kapitel 3.5.6 zusammengefaßt.

Tabelle 22: Zusammenfassung der Ergebnisse der Chemikali­entests nach EN 198

Einwirksubstanz	Bedingungen	BPS	BPA	TDP	BPAF	BPF	DBP4	DBP2
Bleichmittel	Eau de Javel	OK	OK	OK	OK	OK	OK	OK
Ethanol	30 Vol% in Wasser	OK	OK	OK	OK	OK	OK	OK
Essigsäure	6 Vol% in Wasser	OK	OK	OK	OK	OK	OK	OK
NH <sub>3</sub> -Lösung	320 g/l in Wasser	OK	OK	OK	OK	OK	OK	OK
Salzsäure	100 g/l in Wasser	OK	OK	OK	OK	OK	OK	OK
NaCl-Lösung	264 g/l in Wasser	OK	OK	OK	OK	OK	OK	OK
Methylenblau	10 g/l in Wasser	OK	OK	OK	OK	OK	OK	OK
Zitronensäure	100 g/l in Wasser	OK	OK	OK	OK	OK	OK	OK
Na <sub>2</sub> CO <sub>3</sub> -Lösung	225 g/l in Wasser	OK	OK	OK	OK	OK	OK	OK
H <sub>2</sub> O <sub>2</sub> -Lösung	300 g/l in Wasser	OK	OK	OK	OK	OK	OK	OK
Desinfektionsmittel	Kodan Tinkur forte (9,5 g/l)	Bei allen Proben zeigt sich nach der Einwirkzeit ein leicht bräunlicher Fleck, der nach dem ersten Reinigungsschritt rückstandslos verschwindet						
KMnO <sub>4</sub> -Lösung	10 g/l in Wasser	Ok nach 1. Reinigung	Ok nach 2. Reinigung	Ok nach 2. Reinigung	keine Schäden	Ok nach 2. Reinigung	keine Schäden	Ok nach 2. Reinigung
NaOH-Lösung	530 g/l in Wasser	OK	OK	OK	OK	OK	OK	Ablösung

In Tabelle 22 ist die Auswertung der Ergebnisse der Chemikali­entests nach DIN 198 zusammengefaßt. Von allen Proben zeigen nur das Desinfektionsmittel, die KMnO<sub>4</sub>-Lösung und die NaOH Lösung eine Einwirkung auf die Schichten.

Der leicht bräunliche Fleck, der bei allen Proben nach der Einwirkzeit des Desinfektionsmittels zu sehen ist, verschwindet nach der Reinigung mit Wasser.

Die NaOH-Einwirkung führt nur bei DBP2 zu einer Schichtablösung, was auf die sterisch anspruchsvollere und damit geringer ausgeprägte Bindung des DBP2 in ortho-Stellung zu erklären ist.

Bei der  $\text{KMnO}_4$ -Lösung zeigen nur BPAF und DBP4 keine Verfärbung. BPS ist nach der Reinigung mit Wasser optisch nicht mehr verfärbt, bei allen anderen phenolischen Verbindungen ist nach der 2. Reinigung (Waschmittellösung) die Fleckenbildung vollständig entfernt.

BPAF und DBP4 zeigen in den Chemikaliientests aufgrund des Verhaltens gegenüber der  $\text{KMnO}_4$ -Lösung die besten Ergebnisse. BPAF ist aufgrund seiner fluorierten Seitenketten am unempfindlichsten gegen Oxidation. DBP4 zeigt auch die besten Ergebnisse in der Abriebbeständigkeit im Vergleich der verschiedenen Bisphenole, so dass eine Erklärung für die hohe Chemikalienbeständigkeit die Ausbildung eines sehr dichten Netzwerks sein kann, da durch die  $\text{C}=\text{O}$  Gruppe aufgrund ihrer Polarität über Van-der-Waals Kräfte bzw. Wasserstoffbrücken zusätzliche Bindungszentren aufgebaut werden können.

Außer dem DBP2 sind nach den Tests der EN 198 damit alle getesteten Verbindungen als Copolymerisat im System GPTES/BP/MI 1:0,4:0,05 für einen Einsatz im Sanitärbereich geeignet.

### **6.3.6 Zusammenfassung der Ergebnisse mit Variation der bisphenolischen Verbindungen**

Für die bisphenolische Komponente hat sich aus Vorversuchen mit BPA ein Molverhältnis von GPTMS zu BPA von 1:0,4 als optimale Konzentration herauskristallisiert. Im Kapitel 6.3 wurden bei Variation der phenolischen Komponenten zur Quantifizierung der Schichtqualität Haftungsuntersuchungen, Abriebtests, UV-Bestrahlungstests, Chemikaliientests in Anlehnung an Normen für den Sanitärgebrauch (EN198) und Wasserbeständigkeitstests durchgeführt. Eine Übersicht der Ergebnisse ist in nachfolgender Tabelle 23 zusammengestellt. Die Testmethoden mit den entsprechenden Anforderungen sind aufgelistet. Positive Ergebnisse mit den Beschichtungsmaterialien mit variierenden Bisphenolen sind mit einem +

gekennzeichnet, Werte in einem akzeptablen Bereich (Fehlerbereich) mit ? und negative Ergebnisse sind mit einem - gekennzeichnet.

Tabelle 23: Übersicht über die Ergebnisse von Systemen GPTES:BP:MI (1:0,4:0,05) bei Variation der bisphenolischen Komponenten. Die Testmethoden mit den entsprechenden Anforderungen sind aufgelistet.

Testbedingungen	Mindestanforderung	BPS	BPA	TDP	BPAF	BPF	DBP4	DBP2
Haftung auf PMMA (nach O <sub>2</sub> -Plasma)	GT/TT=0-1/0-1	+	+	+	+	+	+	+
Abriebbeständigkeit (Taber-Abraser)	Streulichtverlust < 10% (1000 Zyklen/Cs10F/500g, Rolle)	?	+	?	-	-	++	?
UV-Beständigkeit Suntest ohne Filter	Gelbwert Yi nach 21 Tagen < 5	-	?	-	++	-	-	+
Wasserbeständigkeit t (65°, H <sub>2</sub> O <sub>deion.</sub> )	keine sichtbaren Schäden nach 21 Tagen Einlagerung	+	+	+	+	+	+	+
Chemische Beständigkeit (EN 198)	keine optischen Veränderungen nach 2. Reinigungsschritt	+	?	?	++	?	++	-

++: Bestes Ergebnis für die Testreihe, +: gut, ?: mittelmäßige, -: ungenügend

Aus der Übersichtstabelle Tabelle 23 lassen sich sehr gut die unterschiedlichen Ergebnisse in den Schichteigenschaften bei Variation der bisphenolischen Komponenten erkennen.

BPAF zeigt als bisphenolische Komponente die besten Ergebnisse in den UV-Tests (Suntest, 21 Tage ohne Filter), jedoch ungenügende Abriebbeständigkeiten. DBP4, ein Benzophenonderivat, zeigt in der Schicht unter den optimierten Parametern Abriebbeständigkeiten < 5 % Haze (nach 1000 Zyklen Taber Abraser/CS 10F/500g pro Rolle) und keine Veränderungen in den Chemikalien tests, jedoch eine ungenügende UV-Stabilität.

BPA hat sich im Durchschnitt aller Tests bei den bisphenolischen Verbindungen als die Komponente herauskristallisiert, die in allen Eigenschaften in einem guten bis mittelmäßigen Bereich liegt, d.h. es werden alle Anforderungen erfüllt, die als Mindestanforderungen für die entsprechenden Testmethoden festgelegt wurden.

Eine interessante Möglichkeit bietet diese Kurzübersicht in Tabelle 23, um eine optimale Schichtzusammensetzung für spezielle Schichteigenschaften zu selektieren. In diesem Zusammenhang besteht prinzipiell auch die Möglichkeit, durch Mischen von bisphenolischen Komponenten auf spezielle Eigenschaften maßzuschneidern. Dies sind interessante Aufgabenstellungen, die im Rahmen der Zielsetzung dieser Arbeit nicht näher untersucht wurden, aber eine interessante Grundlage für nachfolgende Arbeiten bilden.

Im weiteren Verlauf der Arbeit wurde als Modellsystem das System GPTES/**BPA** (1:0,4) eingesetzt, da es sich bei den Untersuchungen als universell einsetzbar herauskristallisiert hat.

## 6.4 Einbau nanoskaliger Partikel

Im weiteren Verlauf der Arbeit wurde der Einbau nanoskaliger Partikel in das System GPTES/BPA/MI (1:0,4:0,05) untersucht.

In Untersuchungen von Geiter wurde gezeigt, dass der Einbau nanoskaliger Böhmitpartikel (Sol P3 Degussa) in GPTMS/TEOS -basierten Sol-Gel-Systemen zu drastischen Verbesserungen in der Abriebbeständigkeit führen. Dies wird durch die Erhöhung des anorganischen Anteils in der Schicht, aber auch durch die katalytische Wirkung der AlOOH-Oberfläche auf die Epoxidvernetzung [47] erklärt.

Der Einbau von Böhmit ins System GPTMS/BPA wurde bereits in [2] in Verbindung mit der hydrophoben/ oleophoben Reaktion von fluorierten Silanen (FTS) untersucht. Ritzhärteuntersuchungen auf Glas haben bei Böhmitkonzentrationen von 10-40 Gew% nur geringe mechanische Eigenschaften < 1 g Ritzhärte gezeigt. Eine Erklärung für die geringen mechanischen Eigenschaften wurde durch die Versprödung der Schichtmatrix bei höheren Böhmitgehalten gegeben.

Während der Laufzeit der vorliegenden Arbeit wurden in der Diplomarbeit von P. Krämer [59] Tiefenprofilanalysen (ESCA, SNMS, TOF-SIMS) an Systemen GPTES/BPS/Böhmit P3 mit und ohne FTS durchgeführt. Durch TOF-SIMS Analysen konnte nachgewiesen werden, dass durch den Einbau von Böhmit in das untersuchte System ohne den Zusatz fluorierter Komponenten eine Anreicherung des Al in der Schicht zum Substrat stattfindet. Da die Untersuchungen zur Tiefenprofilmessungen in Absprache durchgeführt wurden, sind Tiefenprofilmessungen im Rahmen der vorliegenden Arbeit nicht mehr näher untersucht worden.

In Kapitel 6.1 wurde festgestellt, dass die Ergebnisse zu den Messungen der Ritzhärte der Systeme auf Glas und zu der Messung der Abriebbeständigkeit auf PMMA nicht vollständig korrelieren.

Im weiteren wurde Böhmit (Sol P3) in verschiedenen Konzentrationen im Schichtsystem GPTES/BPA/MI eingebaut und die Auswirkungen auf die Haftung, die Wasserstabilität und insbesondere die Abriebbeständigkeit untersucht.

### 6.4.1 Hydrolyseuntersuchungen über Karl-Fischer-Titration

Zur Herstellung einer stabilen Böhmitsuspension wurde die für den jeweiligen Ansatz notwendige Menge Böhmit (0,1 - 10 Gew%) in 0,1 N HCl eingerührt und durch Einstellung des pH Wertes auf 3 eine stabile Suspension erzeugt (Kapitel 2.1). Die Darstellung der Sole erfolgte durch 2 stöchiometrische Vorhydrolyse des GPTES (2 H<sub>2</sub>O pro Alkoxyfunktion des GPTES) mit der Böhmitsuspension (nur der Wasseranteil wird berechnet). Mit den unterschiedlichen AlOOH-Konzentrationen wurde bei der Vorhydrolyse mit GPTES unterschiedliche Zeiten bis zum Erreichen des Klarpunktes beobachtet.

Tabelle 24: Übersicht über die Zeit bis zum Erreichen des Klarpunktes bei der 2 st Hydrolyse von GPTES (2 H<sub>2</sub>O/ Alkoxyfunktionen) bei steigendem Gehalt an Böhmit

Probe (Gew% AlOOH)	0	0,1	0,5	1	2	5	10
Klarpunkt nach X min	2	2	2	2	2,3	5	nach 4h nicht einphasig

Es hat sich gezeigt, dass die Probe mit 10 Gew% AlOOH auch nach mehreren Stunden nicht einphasig wurde. Dies kann man durch die hohe Affinität des Wassers an die hydrophile Partikeloberfläche erklären, so dass das Wasser chemisch gebunden ist und durch Entmischung nicht mehr als Hydrolysekatalysator für die GPTES Komponente zur Verfügung steht. Suspensionen mit 10 Gew% AlOOH wurden im weiteren nicht mehr verwendet.

Zur Untersuchung des Wassergehaltes während der Hydrolyse/ Kondensation wurden zeitabhängige Karl-Fischer-Titrationsen durchgeführt. Dazu wurden Hydrolysate von 0,1 - 2 Gew % AlOOH und eine Probe ohne Böhmit als Vergleich angesetzt und nach 2 h, 24 h und 96 h die Unterschiede im Wassergehalt mittels Karl-Fischer Titration bestimmt (Bild 34). Der Anfangswert bei 0 h ist aufgrund der Zweiphasigkeit des Systems nicht exakt zu bestimmen. Aus diesem Grund wurde der aus den eingesetzten Mengen berechnete Wert eingesetzt.



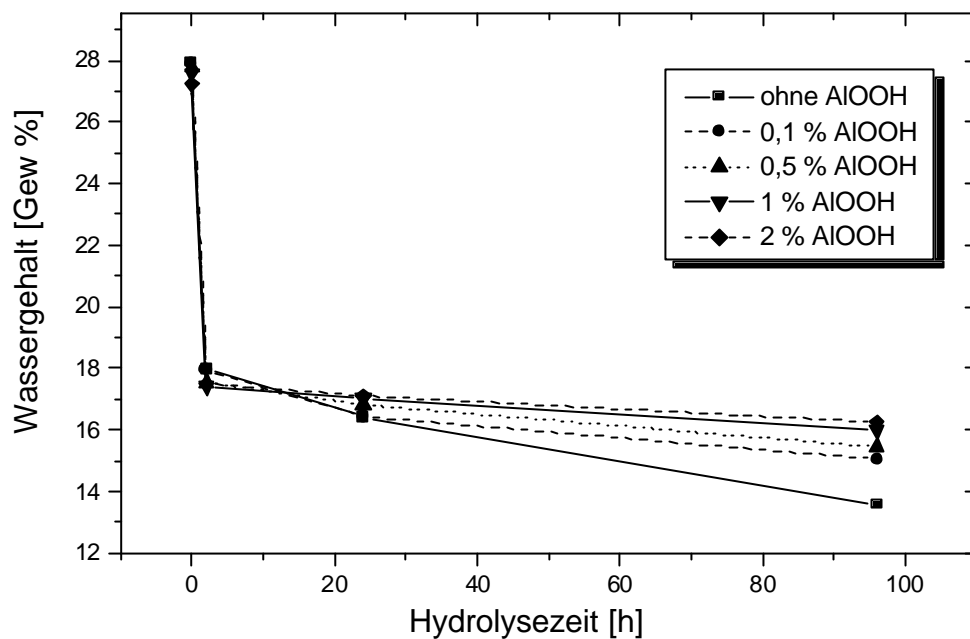


Bild 34: Abnahme des H<sub>2</sub>O-Gehaltes bei der Hydrolyse von GPTES mit partikelfreien und böhmithaltigen wässrigen Lösungen (pH3) bei Raumtemperatur

Aus der Auftragung in Bild 34 erkennt man, dass durch den Einbau von Böhmit Änderungen im Gehalt an Wasser gegenüber partikelfreien Systemen zu detektieren sind. Die H<sub>2</sub>O -Konzentration nimmt nach 2 h Hydrolysezeit bei allen Konzentrationen von 27-28% Wasser (berechnete Werte) um ca. 36% auf Wassergehalte zwischen 17 und 18% ab. Danach wird der Wassergehalt pro Zeit wesentlich geringer, was mit dem Erreichen des Gleichgewichtes Hydrolyse/Kondensation zu erklären ist.

Daraus folgt, dass in den ersten 2 h die Hydrolyse überwiegt. Dabei werden Si-OEt -Gruppen unter Wasserverbrauch in Silanolgruppen (Si-OH) umgewandelt. Nach 24 h ist eine Wassermenge zwischen 16 und 17 Gew % zu detektieren, wobei zwischen den einzelnen Böhmitgehalten keine signifikanten Unterschiede festzustellen sind. Nach 96 h Hydrolysezeit erkennt man jedoch eine deutliche Aufsplittung der Graphen, d.h. der Einfluß des Böhmit auf die Hydrolyse/ Kondensation macht sich bemerkbar. Man erkennt, dass der Wassergehalt mit zunehmendem Böhmitgehalt von partikelfreien Systemen mit 13,6 Gew% ansteigt bis zu 16,25 Gew% Wasser bei 2 % AlOOH, d.h.

das Gleichgewicht Hydrolyse/ Kondensation in böhmfreien und böhmhaltigen Systemen ist verschoben.

Ähnliche Ergebnisse wurden von Geiter bei der Hydrolyse/ Kondensation in einem System GPTMS/TEOS mit einer 10 Gew% Böhmitsuspension beobachtet. Der höhere Wassergehalt wird mit der rascheren Freisetzung von H<sub>2</sub>O durch die Kondensation erklärbar. Die unterschiedlichen Reaktionsverläufe wurden mit der katalytischen Wirkung des Böhmits auf die Kondensation im System erklärt. Aus <sup>29</sup>Si-NMR spektroskopischen Untersuchungen geht hervor, dass mit Böhmits höhere Kondensationsgrade der Si-Spezies bei gleichen Reaktionsbedingungen vorliegen als ohne [47].

Die bisher verwendete Hydrolysezeit von 2 h zeigt nach der Karl-Fischer-Titration keinen signifikanten Einfluß auf den Wassergehalt der Systeme. Zur weiteren Untersuchung wurden böhmhaltige Schichten des Systems GPTES/BPA/MI auf ihre Systemeigenschaften untersucht.

#### **6.4.2 Herstellung von Schichten und Haftungsuntersuchungen**

Zur Charakterisierung der Schichteigenschaften von böhmhaltigen Systemen wurden im weiteren Schichten der Systeme GPTES/BPA/MI/AIOOH hergestellt und untersucht. Die Darstellung der Sole erfolgte durch zweifach stöchiometrische Vorhydrolyse des GPTES (2 H<sub>2</sub>O pro Alkoxyfunktion des GPTES) mit der Böhmitsuspension (nur der Wasseranteil wird berechnet). Nach zweistündigem Rühren nach Erreichen des Klarpunktes wurden die Sole mit Bisphenol A versetzt (Molverhältnis GPTES : BPA = 1 : 0,4) und mit Isopropoxyethanol (IPE) auf einen Feststoffgehalt von 40% verdünnt. Nach vollständigem Auflösen des BPA wurde 5 Mol% 1-Methylimidazol als Starter und Byk 306 (0,5 Gew%) als Verlaufsmittel zugesetzt und innerhalb weniger Minuten beschichtet. Als Substrate wurden 10X10 cm große plasmabehandelte PMMA-Platten verwendet. Die Herstellung der Beschichtungen erfolgte mittels Schleuderbeschichtung (Spin coating) bei Raumtemperatur. Die Aushärtung erfolgte bei 130 °C 16 h im Trockenschrank.

Die Haftung war bei allen untersuchten Schichten mit GT/TT=0-1 sehr gut, dass heißt es konnte kein Effekt festgestellt werden, dass durch Zugabe und Erhöhung des Böhmitgehaltes im System GPTES/BPA/MI die Haftung des Systems verringert wurde.

### 6.4.3 Untersuchungen zur Abriebbeständigkeit

Im Weiteren wurden die Abriebbeständigkeit der Schichten mittels Taber-Abraser-Test (CS10 F, 500g/Rolle) mit Variation des Böhmitgehaltes untersucht. Die Schichtdicken wurden einheitlich auf 7 µm eingestellt und mittels eines Profilometers überprüft. Zur Charakterisierung erfolgte die Messung des Streulichtverlustes (Haze) nach 1000 Zyklen. Die Ergebnisse sind in Bild 35 zusammengefaßt.

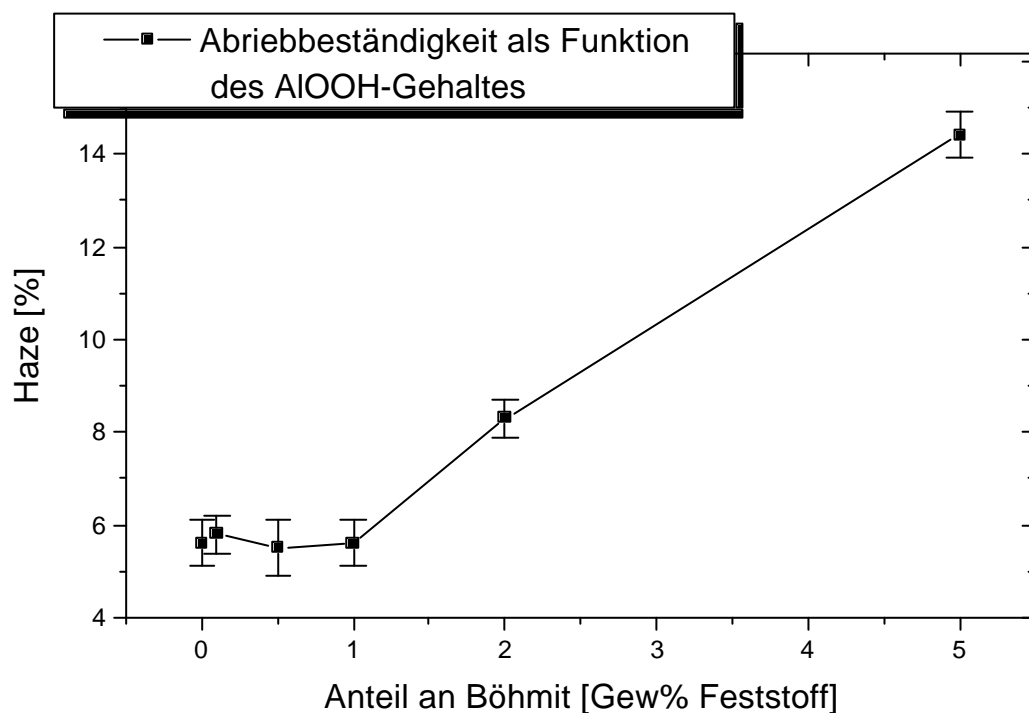


Bild 35: Untersuchungen der Abriebbeständigkeit durch Taber-Abraser-Behandlung (CS10 F, 500g/Rolle) an Schichten des Systems GPTES/ BP/ MI (1:0,4:0,05) mit steigendem Gehalt an Böhmit (Schichtdicken 7 µm). Die Schichten wurden mittels Spincoating auf plasmavorbehandeltem PMMA beschichtet und bei 130°C 16 h ausgehärtet. Die Charakterisierung erfolgte mittels Messung des Streulichtverlustes (Haze) nach 1000 Zyklen

Aus Bild 35 erkennt man, dass im Vergleich zum Beschichtungsmaterial ohne nanoskalige Partikel bis zu einem Gehalt von 1 Gew% Böhmit kein signifikanter Einfluß der Partikel auf die Abriebbeständigkeit festzustellen ist. Die Abriebbeständigkeiten liegen im Bereich 5-6% Haze. Bei weiterer Erhöhung des Anteils an Böhmit in der Schicht wird die Abriebbeständigkeit zunehmend geringer und erreicht bei 5 Gew% ALOOH Anteil in der Schicht einen Streulichtverlust von 15% Haze.

Bei den vorliegenden Untersuchungen zum Einbau von Böhmit in das System GPTES/BPA/MI ist der in [47] festgestellte Effekt der Erhöhung der Abriebbeständigkeit durch den Einbau von Böhmitnanopartikeln nicht festgestellt worden. Ganz im Gegenteil dazu sieht man schon ab 2 % Böhmit eine deutliche Verschlechterung der Systeme in der Abriebbeständigkeit. Da in der Schicht vollständig deagglomerierte Teilchen vorliegen und die Schichten vollständig transparent sind, ist der Effekt nicht durch Agglomeration und Auflockerung der Schichtmatrix zu erklären.

Die Verminderung der Abriebbeständigkeit durch den Böhmiteinbau kann auf strukturelle Veränderung der Matrix zurückzuführen sein, d.h. geht man von einer bestimmten Schichtordnung aus, der die guten Abriebbeständigkeiten des Grundsystems zugrunde liegen, so scheint schon durch geringe Gehalte an Böhmit diese Ordnung gestört und der Aufbau der Matrix so verändert, dass Negative Auswirkungen auf die Abriebbeständigkeiten der Systeme zu detektieren sind. Aufgrund der Erkenntnis, dass in dem für diese Arbeit relevanten System der Einbau von Böhmit zu keiner signifikanten Verbesserung, eher zur Verringerung der relevanten Schichteigenschaften führt, wurden die Strukturaufklärungen bzw. die katalytische Wirkungsweise nicht näher untersucht.

Die Untersuchung der Einflüsse verschiedener Nanopartikel auf Struktur/Eigenschaftsbeziehungen mit Aufklärung der Mechanismen, die zu Änderungen der Eigenschaften in anorganisch-organischen Schichtmatrizes führen, bietet eine Vielzahl interessanter wissenschaftlicher Fragestellungen, aber im Rahmen der vorliegenden Zielsetzung nicht untersucht worden sind.

Zusammenfassend kann man feststellen, dass Böhmit in das System GPTES/BPA/MI als Suspension zur Hydrolyse des GPTES eindispersierbar ist (transparentes,

filtrierbares Sol). Ab einem Gehalt von mehr als 1% Feststoff an Böhmit verschlechtert sich die Abriebbeständigkeit der mit den Solen hergestellten Schichten auf PMMA wesentlich, so dass der Einbau von Böhmit in die GPTES/BPA/MI-Matrix keine Vorteile im Eigenschaftsprofil der Schichten zeigt.

## 6.5 Erzeugung hydrophober Oberflächen

Fluorsilane bestimmter Kettenlängen zeigen in Sol-Gel-Systemen den Effekt, dass sich die fluorierten Ketten tensidartig an der Oberfläche anreichern und somit zu einer Erniedrigung der Oberflächenenergie führen [2, 25, 56, 59]. Dieser Effekt ist insbesondere für ein verbessertes Auslauf- und Beschmutzungsverhalten von beschichteten Bauteilen wünschenswert. Untersuchungen bezüglich des Fluorsilaneinbaus in bisphenol- und böhmithaltigen Sol-Gel-Systemen wurden bereits in früheren Arbeiten [2] und während der Laufzeit der vorliegenden Arbeit [59] untersucht. Es konnte die Anbindung des FTS an die reaktiven Nanopartikel sowie eine Abreicherung des FTS an der Oberfläche mit Einbau der reaktiven Nanopartikel nachgewiesen werden.

In [2] und [59] wurde damit bei einem System GPTMS/BP/AIOOH/MI der prinzipielle Einbau von Böhmit auf fluorierte Verbindungen in Diolhaltigen Sol-Gel-Systemen untersucht. Es wurde festgestellt, dass zur Erzeugung höherfluorierter Schichten (> 2%) das Böhmit essentiell ist, da ansonsten beim Einbau von Fluorsilanen in die Matrix Autophobierungsreaktionen beim Beschichten aufgetreten sind, was sich mit einer Belegung der Substratoberfläche mit dem fluorierten Silan und eine daraus resultierende Nichtbenetzbarkeit des Sols erklären lässt.

Die Zielsetzung dieser Arbeit basiert auf einer Erhöhung der Abriebbeständigkeit von PMMA, so dass die Effekte der fluorierten Verbindungen nur als Zusatzeffekt untersucht werden, wenn noch ausreichende Abriebbeständigkeiten vorliegen. Aus diesem Grund wurde zur Erzeugung hydrophober/ oleophober Oberflächen im Rahmen der vorliegenden Arbeit der Einbau von FTS sowohl bei den Systemen GPTES/BPA/MI, als auch bei GPTES/BPA/MI/AIOOH in Korrelation zur Abriebbeständigkeit untersucht.

Es wurden GPTES/BPA/MI-Systeme mit variierenden Böhmit- (0-5,5 Gew%) und Fluorsilankonzentrationen (0-7 Mol%) untersucht. Die Zugabe der Böhmitpulver erfolgte analog Kapitel 6.4 in Suspensionsform. Die Darstellung der Sole erfolgte durch 2h Hydrolyse des GPTES (2 Mol%  $H_2O$  pro Alkoxygruppe) mit den entsprechenden Böhmitsuspensionen. Anschließend wird das FTS in den berechneten Konzentrationen eingerührt. Nach zweistündigem Rühren wurden die Sole mit Bisphenol A versetzt

(Molverhältnis GPTES : BPA = 1 : 0,4) und mit Isopropoxyethanol (IPE) auf einen Feststoffgehalt von 40% verdünnt. Nach vollständigem Auflösen des BPA wurde 5 Mol% 1-Methylimidazol als Starter zugesetzt. Die Oberflächenspannung der Sole wurde mittels eines Tensiometers untersucht.

### **6.5.1 Oberflächenspannungen von FTS-haltigen GPTES/BPA/MI-Solen**

Die Oberflächenspannung der Sole hängt stark vom Gehalt an perfluorierten Resten im Sol ab, da die starken Wechselwirkungen der polaren Gruppen untereinander und die sehr geringen Wechselwirkungen der fluorierten Seitenketten sowohl zu polaren wie auch unpolaren Gruppen eine Anreicherung der perfluorierten Reste an der Grenzfläche zur Luft bewirken, wodurch eine Minimierung der freien Energie des Systems erreicht wird (Tensidcharakter) [2, 59]. Bei gleichem Gehalt an FTS von Solen mit und ohne Böhmit, ist die Oberflächenspannung ein Maß für die Mobilität der fluorierten Seitenketten, die von der Vernetzung des perfluorierten Silans im anorganischen Netzwerk (0-3 Siloxanbindungen) bzw. von der Immobilisierung des Fluorsilans durch Anbindung an Metalloxidpartikel (wenn vorhanden) in der Schicht abhängt. Aus dem Verlauf der Abhängigkeit der Oberflächenspannung der Sole (mit und ohne Böhmit) vom Gehalt an FTS lässt sich in Anlehnung an die Tensidchemie eine kritische Mizellbildungskonstante (CMC) als Schnittpunkt einer Geraden durch den stärker abfallenden Teil der Kurven bei geringeren Gehalten und der waagerechten Tangente für hohe FTS-Gehalte ermitteln. Die CMC gibt die Fluorsilankonzentration bei den gewählten Bedingungen an, bei der an der Grenzfläche Sol/ Luft eine Sättigung mit fluorierten Seitenketten eintritt und eine weitere Erhöhung des FTS -Gehaltes im Sol nur noch zu einer marginalen Änderung der Oberflächenspannung führt, da sich die perfluorierten Reste nun in Micellen bzw. an reaktiven Partikeloberflächen innerhalb des Sols anreichern.

Zur Messung der kritischen Mizellbildungskonstante wurden Sole gleicher Zusammensetzung mit und ohne Böhmit (0-5,5 Gew%) mit variierenden Mengen an Fluorsilan versetzt (0-7 Mol%) und die Oberflächenspannung mit einem Tensiometer

bestimmt (Bild 36). Die erhaltenen Sole waren nach der Herstellung transparent und einphasig.

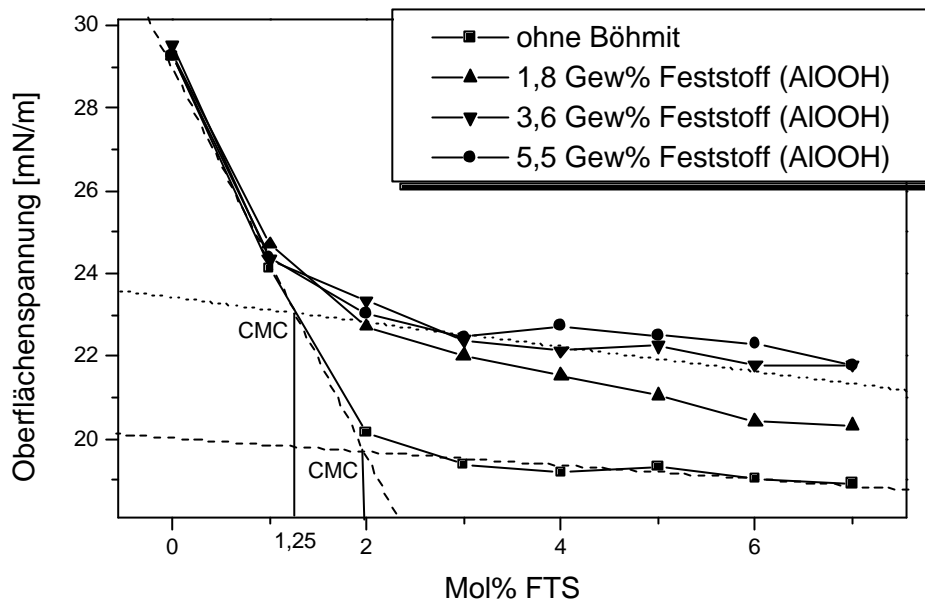


Bild 36: Darstellung der Oberflächenspannung von GPTES/BPA/MI -Solen mit und ohne nanoskaligen Böhmitpartikeln mit steigendem Gehalt an Fluorsilan. Zusätzlich ist die kritische Micellbildungskonstante (CMC) eingezeichnet

In Bild 36 erkennt man, dass die aus dem Schnittpunkt der Tangenten an die Kurven ermittelten kritischen Micellbildungskonstanten (CMC) bei Solen ohne nanoskalige Metalloxidpartikel erst bei 2 Mol% FTS erreicht wird, während sie bei böhmithaltigen Solen schon bei einer FTS -Konzentration von ca. 1,25 Mol% erreicht wird, was auf Wechselwirkungen zwischen den nanoskaligen Partikeln und dem Fluorsilan zurückzuführen ist, d.h. FTS ist zum Teil an Böhmitpartikel gebunden und damit immobilisiert.

Der Effekt der Anbindung an das Böhmit ist im Spektrum ähnlich einer Micellbildung zu beobachten, d.h. anstatt sich in Micellen anzuordnen, was in böhmitfreien Solen erst ab 2 Mol% FTS geschieht, ordnen sich die fluorierten Silane ab Gehalten von > 1 Mol% FTS an der Oberfläche der reaktiven Partikel an.

Die Oberflächenspannung in böhmithaltigen Solen erreicht bei gleicher FTS -Konzentration einen höheren Grenzwert (ca 22mJ/m<sup>2</sup>) als bei den metalloxidfreien Solen (ca 19mJ/m<sup>2</sup>). Bei Erhöhung der Böhmitkonzentration erhöht sich bei gleicher FTS-



Konzentration auch die Oberflächenspannung. Man kann daraus folgern, dass die Anreicherung an der Böhmitoberfläche energetisch günstiger liegt als eine Anreicherung an der Oberfläche des Sols, was bei Anwesenheit von Böhmit in der Matrix eine Verhinderung der Anreicherung des FTS an der Soloberfläche und damit eine Erhöhung der Oberflächenenergie der Sole mit steigendem Böhmitgehalt zur Folge hat.

Diese Erniedrigung der Oberflächenspannung durch den Einbau von Böhmit wurde bereits in ähnlichen Systemen nachgewiesen und diskutiert [2 ,59] und konnte auch für dieses System verifiziert werden.

Zur Unterstützung der Theorie wurden von den Solen Schichten auf PMMA hergestellt und die Kontaktwinkel gegen Wasser bestimmt.

### **6.5.2 Kontaktwinkelmessungen**

Als Substrate wurden 10X10 cm große plasmabehandelte PMMA-Platten verwendet. Die Herstellung der Beschichtungen erfolgte mittels Schleuderbeschichtung (Spin coating) bei Raumtemperatur. Die Aushärtung erfolgte bei 130 °C 16 h im Trockenschrank. Es wurden Sole mit und ohne Böhmitpartikel (0-5,5 Gew%) mit variierenden FTS -Konzentrationen zwischen 0,1 und 4 Mol% hergestellt.

Dabei wurde festgestellt, dass mit den Solen ohne Böhmit nur bis zu einer FTS -Konzentration von 2 Mol% ohne starke Benetzungsprobleme Schichten zu ziehen waren, was sehr gut mit der gemessenen CMC korreliert. Bei den böhmithaltigen Solen kommt es bei Fluorsilankonzentrationen > 4 Mol% zu Schichteintrübungen durch Oberflächenrauhigkeiten, die aus Inhomogenitäten der Sole während des Aushärtungsschrittes resultieren. Aus diesem Grund konnten Schichten mit Fluorsilangehalten > 4 Mol nicht zu Kontaktwinkelmessungen herangezogen werden.

Die Kontaktwinkel der Schichten wurden mittels eines Goniometer mit  $H_2O_{\text{bidest}}$  untersucht. Die erhaltenen Werte in Abhängigkeit von den Fluorsilangehalten der Sole sind in Bild 37 aufgetragen.

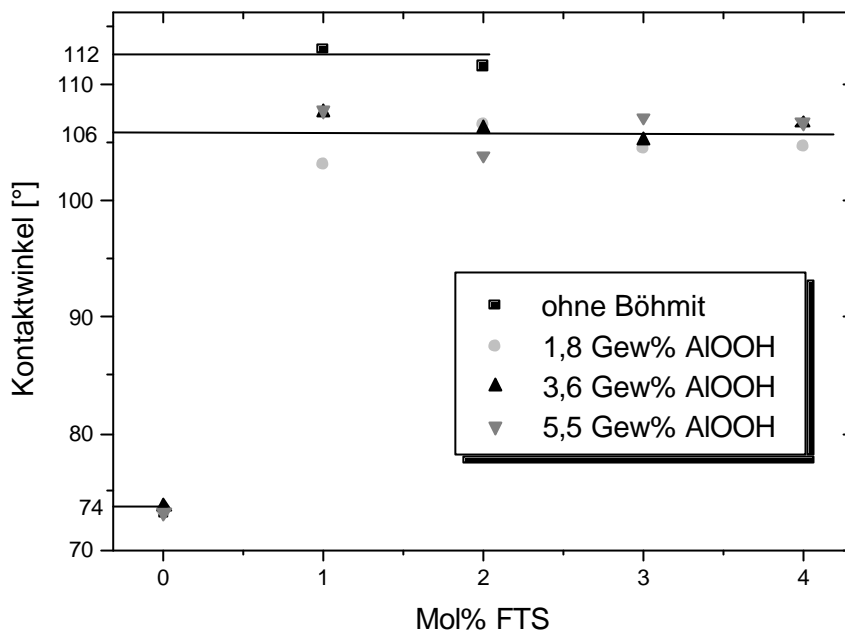


Bild 37: Abhängigkeit des Kontaktwinkels ( $\text{H}_2\text{O}_{\text{bidest}}$ ) von Schichten des Systems GPTES/BPA/ MI mit variierendem Gehalt an Böhmitnanopartikeln und steigender Fluorsilankonzentration

Aus der Auftragung in Bild 37 erkennt man, dass schon eine FTS -Konzentration von 1 Mol% ausreicht, um die Kontaktwinkel der Systeme gegen  $\text{H}_2\text{O}_{\text{bidest}}$  auf eine Grenzkonzentration ansteigen zu lassen, d.h. eine Absättigung der Oberfläche an fluorierten Seitenketten hat stattgefunden. Bei böhmithaltigen Systemen stellt sich der Grenzwert bei Fluorsilankonzentrationen  $> 1$  Mol% bei ca.  $106^\circ$  ein. Diese Grenzkonzentration wird unabhängig vom weiteren Zusatz an FTS und unabhängig vom Böhmitgehalt erreicht. Bei böhmithaltigen Systemen kann man einen Grenzwert der Kontaktwinkel bei ca.  $112^\circ$  erkennen. Allerdings sind durch Autophobierungsreaktionen Fluorsilankonzentrationen  $> 2$  Mol% nicht als Schichten realisierbar.

Diese Ergebnisse der Kontaktwinkelmessungen korrelieren sehr gut mit den entsprechenden Messungen der Oberflächenenergien der Sole. In beiden Fällen kommt es durch den Einbau des Böhmit zu einer Abreicherung des FTS an der Grenzfläche Sol/ Luft. Ein Unterschied zwischen den Ergebnissen bei den Messungen im Sol und in der Schicht besteht darin, dass im Sol durch Variation der Böhmitkonzentration noch Abreicherungseffekte durch Erhöhung der Oberflächenspannung zu detektieren waren,

während in den Schichten der Gehalt an Böhmit in den untersuchten Gehalten keine Auswirkungen mehr auf die Kontaktwinkel gegen Wasser hat. Dies ist durch die thermischen Verdichtung der Sole beim Aushärten zu erklären, wodurch das Gleichgewicht zwischen Oberfläche und Lösung zugunsten der Oberfläche verändert wird und eine Aufkonzentration des FTS erfolgt, wodurch schon bei geringeren Fluorsilankonzentrationen der Sättigungswert der Kontaktwinkel an der Schichtoberfläche detektiert werden kann.

### **6.5.3 Haftung**

Die Haftung im Gitterschnitt und Tape-Test wurde bei allen Proben mit GT/TT=0-1 mit sehr gut bestimmt. Bei fluorierten Schichten trat jedoch der Effekt auf, dass aufgrund des Antihafteffektes der fluorierten Oberfläche die Haftung des Tesafilm-Klebstreifens sehr gering war und somit der Tape-Test eine verminderte Aussagekraft hat.

### **6.5.4 Abriebbeständigkeiten**

Im Weiteren wurden die Abriebbeständigkeit der Schichten mittels Taber-Abraser-Test (CS10 F, 500g/Rolle) mit Variation des Böhmitgehaltes und der Fluorkonzentration untersucht. Zur Charakterisierung wurden Schichten ohne Böhmit und mit 1,8 % Böhmit untersucht. Eine weitere Erhöhung des Böhmitgehaltes zeigt keinen Einfluß auf die Kontaktwinkel oder das Benetzungsverhalten von fluorsilanhaltigen Schichten und hat in Kapitel 6.4 „Einbau nanoskaliger Partikel“ zu einer wesentlichen Verminderung der Abriebbeständigkeiten geführt. Die Schichtdicken wurden einheitlich auf 7 µm eingestellt und mittels eines Profilometers überprüft. Die Charakterisierung erfolgte durch Messung des Streulichtverlustes (Haze) nach 1000 Zyklen. Die Ergebnisse sind in Bild 38 zusammengefaßt.

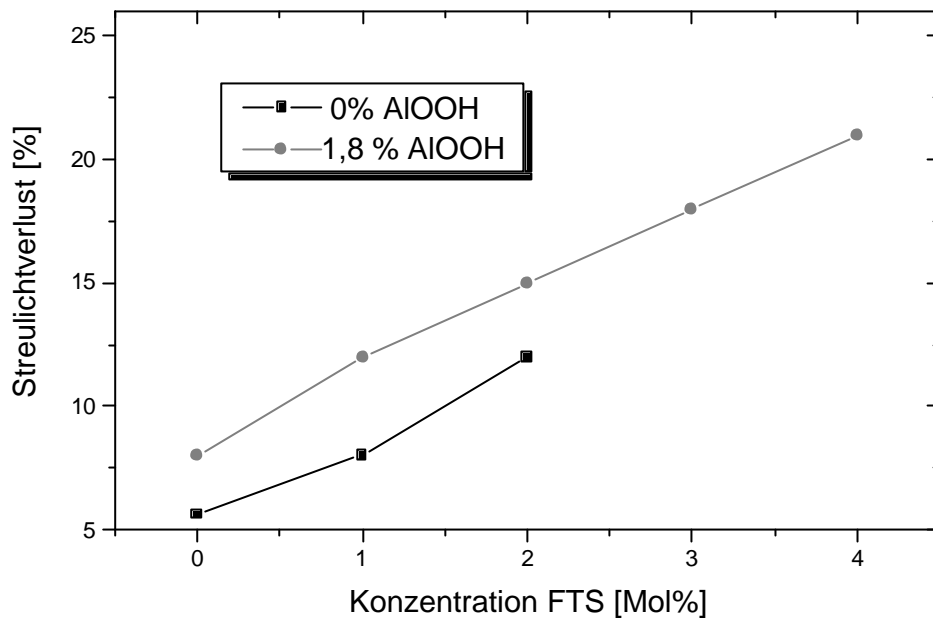


Bild 38: Untersuchungen der Abriebbeständigkeit durch Taber-Abraser-Behandlung (CS10 F, 500g/Rolle) an Schichten des Systems GPTES/ BP/ MI (1:0,4:0,05) mit steigendem Gehalt an Böhmit (Schichtdicken 7  $\mu\text{m}$ ). Die Schichten wurden mittels Spincoating auf plasmavorbehandeltem PMMA beschichtet und bei 130°C 16 h ausgehärtet. Die Charakterisierung erfolgte mittels Messung des Streulichtverlustes (Haze) nach 1000 Zyklen.

In Bild 38 sind die Ergebnisse der Messungen der Abriebbeständigkeit von Schichten des Systems GPTES/BPA/MI 1:0,4:0,05 mit variierenden Gehalten an FTS und Böhmit Nanopartikeln aufgezeigt.

Beim Basissystem GPTES/BPA/MI ohne Nanopartikel steigen die Werte für die Abriebbeständigkeit mit steigendem Gehalt an FTS deutlich von 5,6 % Streulichtverlust ohne FTS auf 8 % Streulichtverlust mit 1 Mol% bzw. 12 % mit 2 Mol% FTS nach der Beanspruchung im Taber-Abraser deutlich an. In dem System mit 1,8 % AlOOH steigen die Werte von 8 % Streulichtverlust ohne FTS auf 12 % Streulichtverlust mit 1 Mol% FTS, 15 % Streulichtverlust mit 2 Mol% FTS auf 21 % Streulichtverlust mit 4 Mol% FTS linear an. Der Verlauf von böhmfreien und böhmhaltigen Solen in der Abriebbeständigkeit ist ähnlich, wobei die Kurve mit Solen 1,8 Gew% Böhmit zu ca. 2-3 % schlechteren Abriebbeständigkeiten bei gleicher FTS-Konzentration verschoben ist. Eine Erklärung

dafür ist wie schon in Kapitel 6.4 erwähnt und diskutiert eine Veränderung des strukturellen Aufbaus der Matrix durch die nanoskaligen Böhmitpartikel.

### **6.5.5 Zusammenfassung des Einbaus von FTS**

Aus den Ergebnissen ist deutlich zu erkennen, dass die Böhmitpartikel einen Einfluß auf die Fluorsilanverteilung in der Schicht ausüben und dass eine Wechselwirkung der Partikel mit dem FTS im Sol stattfindet. Ohne Metalloxidpartikel treten beim Beschichten der PMMA-Substrate schon Benetzungsprobleme bei 2 Mol% FTS im Sol auf, was sehr gut mit der gemessenen CMC korreliert. Mit den partikelfreien Systemen werden bei Fluorsilankonzentrationen von 1-2 Mol% Kontaktwinkel gegen Wasser von 112° erreicht

Bei den böhmithaltigen Solen konnten auch bei Konzentrationen an FTS bis zu 4 Mol% ohne Benetzungsprobleme transparente Beschichtungen auf PMMA nach Plasmabehandlung ohne Haftungsversagen hergestellt werden. Die erhaltenen Ergebnisse sind nach [2, 59] durch eine „in situ“-Anbindung der Fluorsilanmoleküle an die Partikel im Sol zu erklären. Dadurch werden die fluorierten Seitenketten immobilisiert, so dass die Konzentration an FTS an der Grenzfläche Schicht/ Substrat herabgesetzt wird.

Aus der Untersuchung der anorganischen Modifikation des Systems GPTES/BPA/MI (1:0,4:0,05) mit Böhmit-Nanopartikeln und FTS hat sich gezeigt, dass das Böhmit, sowohl für die Abriebbeständigkeit als auch für die Modifizierung mit FTS einen negativen Effekt ausübt. Als aus diesen Untersuchungen optimales System zeigt sich das Grundsystem ohne Nanopartikel mit einer FTS Konzentration von 1-2 Mol%. Mit diesem System werden Abriebbeständigkeiten im Bereich < 10 % Streulichtverlust mit Kontaktwinkeln > 100° gegen Wasser kombiniert. Weitere Untersuchungen bezüglich der Hydrophobierung/ Oleophobierung des Beschichtungsmaterials z.B. Langzeitstabilität, Kontaktwinkel nach Abrasion der Oberfläche u.s.w., die für einen praxisrelevanten Einsatz des Systems notwendig sind wurden aus Zeitgründen im Rahmen dieser Arbeit nicht durchgeführt. Die prinzipielle Machbarkeit zur Hydrophobierung und Oleophobierung des Beschichtungsmaterials mit den entsprechenden Randparametern, wie geringere Abriebbeständigkeiten sind gezeigt.

## **6.6 Zusammenfassung der Ergebnisse zur Entwicklung eines abriebfesten wasser- und chemikalienbeständigen Beschichtungssystems**

In den vorangehenden Kapiteln wurden grundlegende Untersuchungen zur Eignung von Epoxisilan/ Bisphenol - Systemen als Kratzfestschutz für eine PMMA-Oberfläche durchgeführt. Zur Quantifizierung der Schichtqualität wurden Haftungsuntersuchungen, Abriebtests, UV-Bestrahlungstests, Chemikaliestests in Anlehnung an Normen für den Sanitärgebrauch (EN198) und Wasserbeständigkeitstests mit unterschiedlichen Systemzusammensetzungen durchgeführt. Dabei wurden die Hydrolysebedingungen, die Epoxisilankomponente und die Art des bisphenolischen Copolymerisators variiert. Es hat sich gezeigt, dass man durch gezielte Reaktionsführung von Hydrolysereaktion der Silankomponente und durch Variation der eingesetzten bisphenolischen Verbindung eine Vielzahl von unterschiedlichen Eigenschaften in dem Schichtsystem erhalten kann. So zeigt GPTES gegenüber GPTMS bei gleichen Reaktionsbedingungen bei beschleunigter Kondensationsreaktion während der Hydrolyse in den Schichten verbesserte Werte in der Abriebbeständigkeit. Eine 2 st Hydrolyse stellt sich als optimaler Hydrolyseparameter zur Verbesserung der Abriebbeständigkeit und des Haftungsverhalten auf dem PMMA (plasmabehandelt) heraus.

Bei einem Verhältnis GPTES/BP 1:0,4 zeigen die Schichten bei 2 st Hydrolyse und damit zusammenhängend mit sehr guter Haftung ( $GT/TT=0-1$ ) eine gute Wasserstabilität bei Auslagerung in deionisiertem Wasser (>21 Tage, 65°C). Desweiteren konnten mit den entsprechenden Schichtsystemen eine sehr gute Chemikalienbeständigkeit und Beständigkeit gegen Säuren und Laugen detektiert werden, die nach DIN 198 mit Ausnahme der Verwendung von DBP2 von allen Systemen GPTES/BP/MI (1:0,4:0,05) bestanden wurde.

Die UV-Stabilität der hergestellten Beschichtungssysteme GPTES/BP (1:0,4) hat sich in großem Maße abhängig vom verwendeten Bisphenol gezeigt, wobei BPAF, DBP2 und BPA als bisphenolische Komponenten mit Gelbwerten zwischen 2 und 6 nach 21 Tagen Suntest sich durchaus für einen Einsatz im Außenbereich geeignet zeigen.

Beschichtungen mit BPA als bisphenolische Komponente haben sich im Durchschnitt aller Tests (Abriebbeständigkeit, Haftung, Wasser- und Chemikalienstabilität, UV-Stabilität) herauskristallisiert, da die Untersuchungsergebnisse bei allen untersuchten Testmethoden in einem ausreichenden bis guten Bereich liegen.

Eine Modifizierung des Systems mit Nanopartikeln wurde durch den Einbau von Böhmit untersucht, das in dem untersuchten System mit steigendem Gehalt jedoch zu keiner signifikanten Verbesserung und bei Gehalten  $> 2\%$  zu einer Verringerung der Abriebbeständigkeit geführt hat.

Bei der zusätzlichen Modifizierung des Systems mit FTS konnte festgestellt werden, dass die höchsten Kontaktwinkel des Systems ( $> 105^\circ$  gemessen gegen Wasser) bei Erhalt ausreichender Abriebbeständigkeiten mit ungefüllten Systemen (kein Zusatz von Böhmit) und einer Fluorsilankonzentration von 1 Mol% betragen.

Die erste Zielsetzung dieser Arbeit, die Entwicklung eines abriebbeständigen, wasser- und chemikalienstabilen Beschichtungssystems für PMMA, konnte durch die Untersuchung und Weiterentwicklung von GPTES/BP/MI-Systemen erfolgreich durchgeführt werden. Mit den untersuchten Parametern besteht die Möglichkeit, in einem bestimmten Rahmen durch die Verwendung von unterschiedlichen bisphenolischen Verbindungen verschiedenste Eigenschaften in den Systemen, wie Abriebbeständigkeit, UV-Beständigkeit u.s.w. zu optimieren.

Als Basismaterial zur Untersuchung der Tiefziehfähigkeit von derartigen Beschichtungssystemen für PMMA wurde im weiteren Verlauf der Arbeit das System GPTES/BPA/MI 1:0,4:0,05 mit 2 st Hydrolyse des GPTES untersucht.

## 6.7 Tiefziehen von PMMA mit einer Labortiefziehanlage

Die verfahrenstechnische Zielsetzung dieser Arbeit ist die Anpassung des in Kapitel 6.1-6.6 entwickelten abrieb- und chemikalienbeständigen Beschichtungsmaterials (GPTES/BPA/MI=1:0,4:0,05) an einen Umformungsprozeß (Tiefziehprozeß).

Zur Entwicklung eines tiefziehfähigen Systems wurde zur möglichst praxisrelevanten Anpassung der Beschichtungssysteme eine Labortiefziehanlage konzipiert und die Parameter der Anlage sowie das Verstreckungsverhalten der mit der konzipierten Anlage tiefgezogenen Teile untersucht.

### 6.7.1 Konzeption einer Labortiefziehanlage

Zur Untersuchung der Tiefziehfähigkeit einer Sol-Gel-Schicht am Beispiel des Systems GPTES/BPA/MI wurde eine einfache Tiefziehapparatur konstruiert, die es ermöglicht, mit relativ kleinen Substratgrößen eine Aussage über die Eigenschaften eines Beschichtungssystems zu erhalten. Eine modellhafte Abbildung der konzipierten Anlage ist in Bild 39 dargestellt

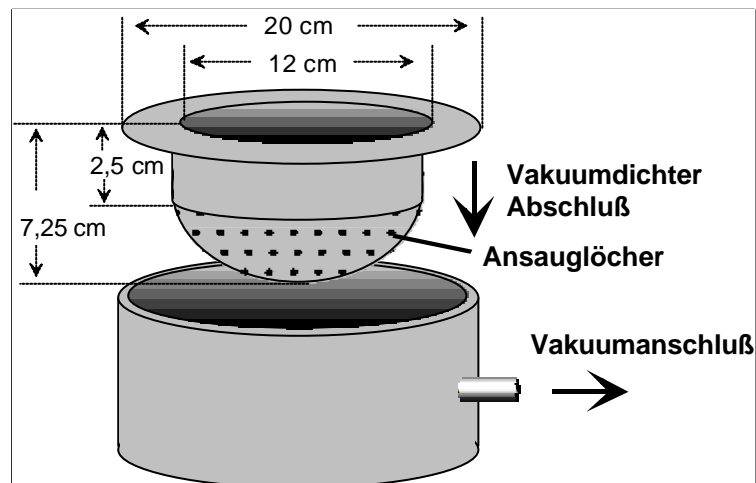


Bild 39: Modellhafte Darstellung der Labortiefziehanlage

Die in Bild 39 dargestellte Labortiefziehanlage wurde so konzipiert, dass eine relativ große Verstreckung des tiefzuziehenden Bauteiles erfolgen kann. Zu diesem Zweck



wurde ein Gefäß mit 20 cm Durchmesser mit einem Vakuumanschluß in Form eines mit Silikongummi abgedichteten Rohres versehen (Grundform). Die Grundform wurde auf der Oberseite flach gefräßt und ausgehöhlt und bietet Platz für die passend geformte Innenform. Diese Innenform hat ebenfalls einen Durchmesser von 20 cm und kann konisch und luftdicht auf die Grundform aufgelegt werden. Die Innenform hat einen Rand von 4 cm. Im Innenbereich ist die eigentliche formgebende Vertiefung. Diese Vertiefung ist insgesamt 7,25 cm tief und ist in zwei Abschnitte unterteilt. In den ersten 2,5 cm läuft die Innenform senkrecht vom Rand nach unten. Der unterste Teil der Vertiefung beschreibt eine Hohlkugel mit einem Radius von 6,25 cm und einer Tiefe von 4,75 cm. Die Hohlkugel ist wie ein Sieb mit kleinen Löchern durchsetzt, die zum Anlegen des Vakuums eingesetzt wurden. Bei Einsatz der Innenform in die Grundform ist rund um die Innenform noch genug Hohlraum vorhanden, um Luft aus der entsprechenden Vorrichtung homogen durch die vorgesehenen Löcher durchzusaugen. Durch Zusammensetzen der Anlagenteile und Anschluß einer Ölvakuumpumpe an die entsprechende Vorrichtung wurde die Anlage im weiteren zum Vakuumtiefziehen eingesetzt.

### **6.7.2 Tiefziehen mit der Laboranlage**

Zur Untersuchung der Tiefziehfähigkeit von PMMA wurden zum Einstellen der Anlage erste Versuche ohne eine Beschichtung durchgeführt. Die zum Tiefziehen verwendete IR-Strahler wurden im Abstand von 14 cm über die Anlage aufgebaut. Dieser Wert wurde aus dem Abstand der Oberhitze von kommerziellen Tiefzieh Anlagen übernommen. Kommerzielle Anlagen verfügen über Ober- und Unterhitze. Dieser Aufbau gestattet das Erwärmen von 5 mm Cell Cast PMMA auf eine zum Tiefziehen notwendige Plattentemperatur von 175-185°C innerhalb von ca. 5 min. Die Aufteilung ist dabei durch die Art der Strahler so gewählt, dass die Oberhitze ca 3/5 der Plattendicke erwärmt, die Unterhitze, die meist etwa schwächer gefahren wird, die PMMA-Platte zu ca. 2/5 aufheizt [73].

Um diesen Aufbau nachzustellen wurden die Tiefziehversuche aufgrund fehlender Unterhitze mit 3 cm PMMA Plattenware durchgeführt, so dass die Leistung der

Oberhitze zum Erweichen des PMMA ausreichen muß. Der gesamte Ablauf der Vakuumverformung mit der Labortiefziehanlage ist in Bild 40 dargestellt.

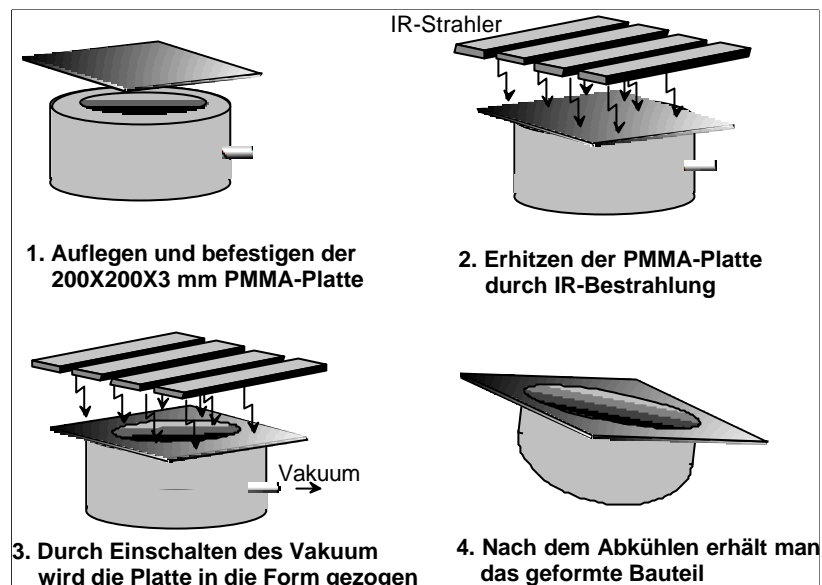


Bild 40: Modellhafte Darstellung des Tiefziehverformens einer PMMA Platte mit einer Labortiefziehanlage

Bild 40 stellt modellhaft die verfahrenstechnischen Schritte zum Tiefziehen von 3mm PMMA mit einer Labortiefziehanlage dar. Die verwendeten PMMA-Platten wurden dabei auf 200X200 mm zugeschnitten, so dass sie plan auf die Tiefziehform aufgelegt werden können. Zur Halterung werden die Platten seitlich an die Tiefziehform mit Klammern angepreßt und so in Form gehalten.

Nach Auflegen der Platte wurde die Temperatur mit verschiedenen IR Strahlungsintensitäten gemessen. Die verwendeten Strahler sind Quarzstrahler, die stufenlos zwischen 0 und 100 % regelbar sind. Zum Erhitzen der Platte werden die Strahler eingeschaltet und nach einer Zeit X (Parameter werden im weiteren ermittelt) wird durch Anlegen des Vakuums der Tiefziehprozeß durchgeführt. Nach erfolgter Verformung wird die Platte mit eingeschaltetem Vakuum in einen Temperaturbereich kleiner der Verformungstemperatur von ca. 90° durch die Umgebungstemperatur abgekühlt und dann entformt werden.

In einem ersten Schritt wurden die optimalen Tiefziehparameter (Abstände, Aufheizzeiten, Strahlerintensitäten) ermittelt. Zu diesem Zweck wurden aus

kommerziellen Tiefziehanlagen bekannte Parameter standardisiert und die Strahlerintensitäten variiert. Als konstante Parameter wurden die Versuche ausschließlich mit 3 mm PMMA Platten durchgeführt, und der Abstand der Strahler zur Platte beträgt 14 cm. Die Strahler wurden bei den verschiedenen Versuchen 2 h vor Versuchsbeginn eingeschaltet, so dass Schwankungen in der Intensität durch das Aufwärmen der Strahler ausgeschlossen sind. Die Aufheizzeiten wurden mit 5 min aus Angaben von kommerziellen Anlagen übernommen. Eine Übersicht über die beim Tiefziehen erhaltenen Ergebnisse gibt Tabelle 25.

Tabelle 25: Übersicht über die Ergebnisse der Tiefziehversuche mit der Labortiefziehanlage bei Variation der Strahlerintensitäten. Konstante Parameter: Strahlerabstand 14 cm, Plattenstärke 3 mm, Einschalten des Vakuums nach 5 min mit einer Ölpumpe

Intensität	Beobachtungen beim Anlegen des Vakuums	Optische Charakterisierung des tiefgezogenen Bauteiles
10	Platte wird nicht verformt	-
20	Muldenbildung, zieht nicht in die ganze Form	-
30	Tiefgezogen in 3-4 sec	sehr gleichmäßige Oberfläche
40	Tiefgezogen in 1-2 sec	sehr gleichmäßige Oberfläche
50	Tiefgezogen in 1-2 sec	sehr gleichmäßige Oberfläche
60	Tiefgezogen in 1-2 sec	geringe Blasenbildung
70	Tiefgezogen in 1-2 sec	Blasenbildung und Oberflächenfehler

Die in Tabelle 25 dargestellten Ergebnisse zeigen, dass sich ein Bereich der Strahlerstärke zwischen 30 und 50 % als optimal für die Aufheizzeit von 5 min bei den gewählten Parametern herauskristallisiert hat. Liegt die Strahlerstärke unterhalb 30%, wird die Platte nicht vollständig verformt, oberhalb 50% treten durch die hohe Hitzeeinwirkung Fehler in der tiefgezogenen Platte auf (Blasenbildung).

Im weiteren wurde als fester Parameter eine Strahlerintensität von 30% eingestellt, um in den nachfolgenden Versuchen, die die prinzipielle Eignung von Sol-Gel Beschichtungen für die Labortiefziehanlage zeigen soll, die Anfangsbedingungen so moderat wie möglich zu wählen. Temperaturentnahmen mit einer Thermokamera zeigen für den aufgeheizten Bereich (30% Strahlerstärke, Abstand 14 cm, Aufheizzeit 5 min) eine über die Platte konstante Temperatur von 150-160°C. Diese Aufnahmen sind

durch die reflektierende IR-Strahlung mit einem Fehler von ca.  $\pm 10^\circ\text{C}$  behaftet, so dass als Ergebnis zu sehen ist, dass durch die vorgegebenen Parameter der im Stand der Technik beschriebene Temperaturbereich von ca.  $170^\circ\text{C}$  erreicht wird.

Um den durch die Anlage zugrundegelegten Verstreckungsgrad zu ermitteln, wurde eine 3 mm dicke PMMA Platte (200X200 mm) so präpariert, dass nach jedem cm ein dünner Strich eingezeichnet wurde (bei der 20 cm Platte 18 Striche). Die Platte wurde mit Standardparametern (Abstand 14 cm, Aufheizzeit  $t=5\text{min}$  tiefgezogen, Strahlerintensität 30%) tiefgezogen und mit einer Stichsäge senkrecht zu den eingezeichneten Strichen in der Mitte durchgeschnitten. Mit einer Schieblehre wurde anhand der Strichmarkierungen die Profildicke aufgenommen. Die erhaltenen Ergebnisse sind in Bild 41 aufgetragen.

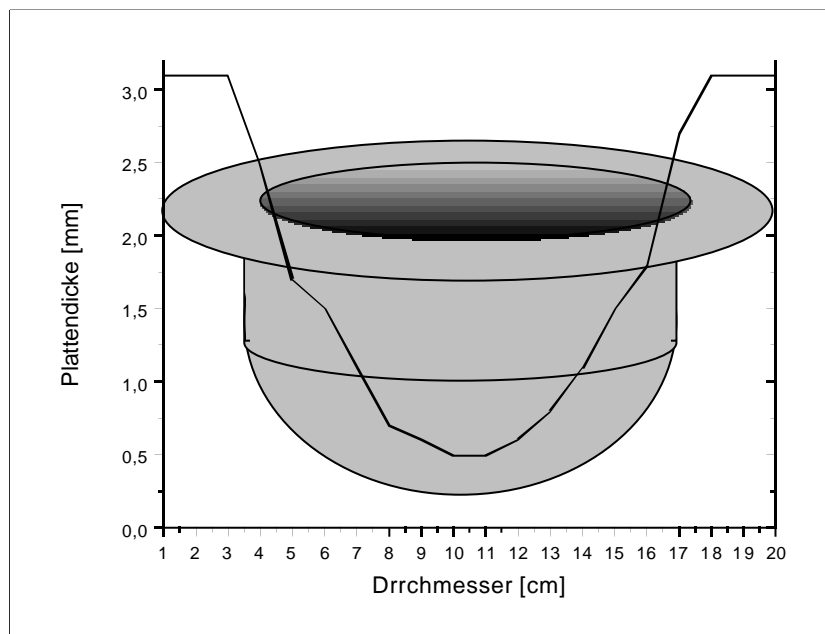


Bild 41: Profilmessung durch eine mit einer Laboranlage tiefgezogenen 3 mm dicken PMMA Platte. Konstante Parameter: Strahlerabstand 14 cm, Plattenstärke 3 mm, Einschalten des Vakuums nach 5 min mit einer Ölpumpe. Die Messung der Plattendicke wurde mit einer Schieblehre durchgeführt

Aus Bild 41 erkennt man die Plattenstärkenvariation in unterschiedlichen Bereichen der tiefgezogenen Platte. Die Plattenstärke von 3,1 mm am Rand nimmt ab dem tiefgezogenen Krater, der bei ca 3 cm beginnt bis zur tiefgezogenen Mitte hin kontinuierlich auf nur 0,5 mm ab. Die daraus resultierende Verstreckung der Ausgangsstärke von 3,1 mm liegt bei 250%.

Nach Ermittlung der Standardparameter zum Tiefziehen und dem Verstreckungsgrad der Anlage bei Verwendung von 3 mm PMMA Plattenware, wurde im weiteren das Tiefziehen von Sol-Gel-Schichten bei den gewählten Parametern untersucht.

## **6.8 Tiefziehen von Sol-Gel-Beschichtungen**

Die notwendigen Voraussetzungen einer abriebfesten Schicht zur Vergütung von PMMA-Oberflächen, wie eine gute Chemikalien- und Wasserstabilität, eine gegenüber dem PMMA wesentlich verbesserte Abriebbeständigkeit und sehr gute Haftung auf der PMMA Oberfläche konnten mit der Untersuchung und Weiterentwicklung des Systems GPTES/BP/MI realisiert werden (Kap 4.1-4.6). Zur Untersuchung der Tiefziehfähigkeit von Sol-Gel-Schichten wurde in Kap 4.7 eine einfache Laborapparatur entwickelt, die es ermöglicht, bei vergleichbaren Parametern kommerzieller Anlagen PMMA mit einem Verstreckungsverhalten von ca. 250% zu verformen.

Im weiteren wurde die Anpassung des Beschichtungssystems GPTES/BPA/MI durch notwendige Modifizierungen an System und Prozeßparametern an das Vakuumtiefziehverfahren auf der Laboranlage untersucht. Da weder in der Literatur ein ähnliches Verfahren beschrieben ist noch Erfahrungswerte existieren, wurde in ersten Versuchen mit „Try and Error“ Methoden gearbeitet, um die Randparameter zur Optimierung des zu entwickelnden Schichtsystems zu bestimmen. Ausgehend von diesen Ergebnissen wurde anhand von Reihenversuchen eine für die Laboranlage optimale Systemzusammensetzung erarbeitet.

In ersten Versuchen wurde das in Kap. 4.6 favorisierte System GPTES/BPA/MI (1:0,4:0,05) auf seine Tiefziehfähigkeit unter den Bedingungen der Laboranlage überprüft.

### **6.8.1 Untersuchung des Basissystems GPTES/BPA/MI (1:0,4:0,05)**

In ersten Untersuchungen zur Tiefziehfähigkeit von Sol-Gel-Schichten wurde das in den vorangegangenen Untersuchungen favorisierte Basissystem GPTES/BPA/MI (1:0,4:0,05) mit IPE als Lösungsmittel und Byk 306 als Verlaufsmittel auf seine Tiefziehfähigkeit unter den Bedingungen der Laboranlage überprüft.

Die Darstellung der Sole erfolgte durch 2 fach stöchiometrische Vorhydrolyse des GPTES (2 H<sub>2</sub>O pro Alkoxyfunktion des GPTES) mit 0,1 N HCl. Nach zweistündigem

Rühren wurden die Sole mit Bisphenol A versetzt (Molverhältnis GPTES : BPA = 1 : 0,4) und mit Isopropoxyethanol (IPE) auf einen Feststoffgehalt von 40% verdünnt. Nach vollständigem Auflösen des BPA wurde 5 Mol% 1-Methylimidazol als Starter und Byk 306 (0,5 Gew%) als Verlaufsmittel zugesetzt und innerhalb weniger Minuten beschichtet. Als Substrate wurden 200X200 cm große PMMA-Platten verwendet. Die Platten wurden zur Gewährleistung der Haftung mit Plasma behandelt (4 min O<sub>2</sub>-Plasma). Die Herstellung der Beschichtungen erfolgte mittels Schleuderbeschichtung (Spin coating) bei Raumtemperatur. Es wurden für eine gleichmäßige Beschichtung eine Geschwindigkeit von 300U/min in einer Zeit von 10 sec gewählt. Zur Beschichtung wurden 20 ml Beschichtungsmaterial eingesetzt.

Zur Charakterisierung der Schichtdicke wurde die Messung der Naßfilmdicke mit einem Nassfilmdickenmessgerät der Firma Erikson verwendet. Auf diese Methode wurde zurückgegriffen, da die Schichtdickenmessung nach dem Tiefziehen nur mit erheblichem Aufwand durchzuführen ist. Durch die Kenntnis der Naßfilmdicke und des Verstreckungsgrades ist eine grobe Abschätzung der Schichtdicken nach dem Tiefziehen möglich. Die genauen Schichtdickenvariationen durch das Tiefziehen wurden an Proben im weiteren Verlauf der Arbeit untersucht. Die unter den oben angegebenen Bedingungen erhaltene Naßfilmdicke betrug 30 µm.

Die beschichtete Platte wurde in die Labortiefziehanlage eingespannt und mit den in Kapitel 4.7 ermittelten Standardparametern (Abstand 14 cm, Aufheizzeit t=5 min, Strahlerleistung 30%) tiefgezogen.

Um den Trocknungsgrad vor dem Tiefziehen der PMMA Platte zu bestimmen, wurde für diesen ersten Versuch vor dem Einschalten der Ölpumpe mit einem Spatel über die Schicht gekratzt. Es zeigt sich, dass durch die 5 minütige Aufheizzeit bereits eine getrocknete/ gehärtete Schicht ausgebildet wird, die sich erst durch festes Aufdrücken mit dem Spatel verletzen läßt.

Nach Einschalten der Ölpumpe splittert die Schicht in waagerechten zur Platte verlaufenden Fäden vom PMMA ab.

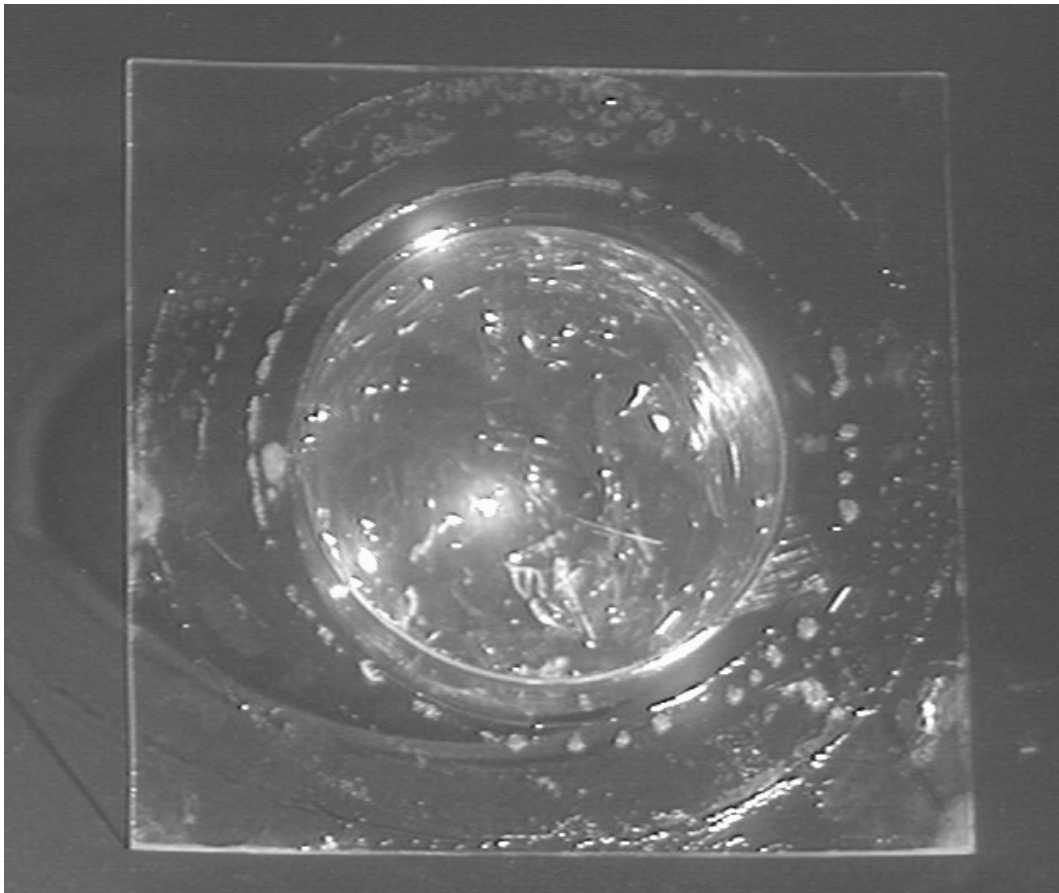


Bild 42: Darstellung einer tiefgezogenen PMMA-Form mit abgerissener Schicht. Konstante Parameter: Strahlerabstand 14 cm, Plattenstärke 3 mm, Einschalten des Vakuums nach 5 min mit einer Ölpumpe, Beschichtung GPTES/BPA/MI (1:0,4:0,05)

Aus Bild 42 erkennt man deutlich die abgerissenen Schichtteile nach dem Tiefziehen des Bauteiles. Die Schicht ist in dieser Zusammensetzung als tiefziehfähige Schicht für das verwendete PMMA noch nicht geeignet. Im weiteren wurden die Einflußparameter auf die Schichtaushärtung durch einige Vorversuche untersucht.

### **6.8.2 Variation der MI-Konzentration**

Zur Untersuchung der Einflußparameter auf die Schichtaushärtung wurde in ersten Versuchen die Konzentration des MI im Ansatz GPTES/BPA/MI mit Isopropoxyethanol verdünnt (40% Feststoffgehalt) variiert. Es wurden Beschichtungslösungen wie in 6.8.1



mit variierenden Starterkonzentrationen von 0% MI bis 5 % MI hergestellt, Substrate vorbehandelt und beschichtet .

Zur Überprüfung des Härtungszustand des Materials wurden die Platten in die Tiefziehanlage eingespannt und 5 min mit einem Abstand von 14 cm zu den IR-Strahlern mit einer Leistung von 30% beheizt. Nach der Aufheizung der Systeme wurde der Trocknungsgrad der Platte bestimmt [74]. Die Bestimmung des Trocknungsgrades nach DIN 53150 wurde durchgeführt, um einen Eindruck über das Vernetzungsverhalten der Beschichtung unter den gewählten Bedingungen der Laboranlage unter Variation der Starterkonzentration zu erhalten. Trocknungsgrad 1 entspricht einer noch feuchten Schicht und verläuft verschiedene Trocknungsstufen bis Trocknungsgrad 7, was eine vollständig gehärtete Schicht beschreibt.

Zusätzlich zur Bestimmung des Trocknungsgrades wurden mit den entsprechenden Beschichtungsmaterialien mit variierender MI-Konzentration Substrate unter gleichen Tiefziehbedingungen nach 5 min Aufheizzeit tiefgezogen und zunächst optisch charakterisiert. Die erhaltenen Ergebnisse sind in Tabelle 26 zusammengefaßt.

Tabelle 26: Zusammenfassung der Ergebnisse zur Bestimmung des Trocknungsgrades DIN 53150 von Schichten des Systems GPTES/BPA/MI mit unterschiedlichen Konzentrationen an MI. Konstante Parameter: Strahlerabstand 14 cm, Plattenstärke 3 mm, Einschalten des Vakuums nach 5 min mit einer Ölpumpe

MI Konzentration [Mol%/GPTES]	Naßfilmdicke [µm]	optischer Eindruck nach der IR-Bestrahlung	Trocknungsgrad nach DIN 53150	optischer Eindruck nach dem Tiefziehen
0	30	Kristallnadeln durch nicht reagiertes BPA	2	wurde nicht durchgeführt
0,25	35	glatte Schicht	2	Schicht gerissen
0,5	35	glatte Schicht	2	Schicht gerissen
1	35	glatte Schicht	3	Schicht gerissen
2,5	30	glatte Schicht	3	Schicht gerissen
5	35	glatte Schicht	3	Schicht gerissen

Aus der Zusammenfassung der Tiefziehergebnisse in Tabelle 26 erkennt man, dass die MI-Konzentration einen Einfluß auf die Aushärtungskinetik der Schicht hat. Bei einer Beschichtungszusammensetzung ohne Starter ist die Kristallisationsneigung des BPA höher als die Reaktionsaffinität zur Reaktion mit dem Epoxiring des GPTES, und es

kommt zu einer nadelförmigen Ausfällung des BPA in der Schicht. Die Ausfällung zeigte sich unterschiedlich stark über die Platte verteilt, was auf eine Schichtdickenabhängigkeit des Effektes hindeutet. Eine weitere Untersuchung dieses Effektes wurde im Rahmen dieser Arbeit nicht durchgeführt, da die Ergebnisse einer Untersuchung des Ausfällungsmechanismus des BPA in dem System für die Zielsetzung der Arbeit keine Relevanz besitzen. Wird die Konzentration an MI von 5 auf 0,5 Mol% und 0,25 Mol% gesenkt, erkennt man, dass bei 0,5 Mol% und 0,25 Mol% MI im Gegensatz zu allen anderen Konzentrationen der Trocknungsgrad 2 beträgt, d.h. es ist ein Einfluß auf die Aushärtekinetik des Systems GPTES/BPA durch die Starterkonzentration zu detektieren. Beim Tiefziehen der untersuchten Systeme kam es jedoch in allen Fällen zu einem Abreißen der Schicht im Tiefziehkegel.

Die Variation der Startermenge MI hat gezeigt, dass eine verzögerte Aushärtung durch geringere Starterkonzentrationen möglich ist. Ein Verzicht auf die Starterkomponente führt zu Ausfällungen in der Schicht. Im weiteren wurde mit Starterkonzentrationen von 0,25 Mol% MI im zu untersuchenden System gearbeitet und der Einfluß des Lösungsmittels untersucht.

### **6.8.3 Variation des Lösungsmittels**

Zur Untersuchung des Lösungsmiteleinflusses auf die Schichtaushärtung wurde Lösungsmittel und Lösungsmittelmengen im System GPTES/BPA/MI (10:4:0,025) variiert. Weiterhin wurde der Einfluß auf die Viskosität der Verbindungen wie auch der Abhängigkeit der Tiefzieheigenschaften von Naßfilmdicken und Feststoffgehalten untersucht. Dazu wurden Sole mit verschiedenen Lösungsmittel auf Feststoffgehalte von 30 und 40 Gew % verdünnt, Viskositäten vermessen und unterschiedliche Naßfilmdicken (30-50 µm/ 100 µm) eingestellt. Die MI-Konzentration wurde in allen Systemen auf 0,25 Mol % (bezüglich GPTES) eingestellt. Die Nachhärtung der Systeme bei Optimierung der MI-Konzentration wird erst im Anschluß untersucht.

Die Darstellung der Sole erfolgte durch 2 fach stöchiometrische Vorhydrolyse des GPTES (2 H<sub>2</sub>O pro Alkoxyfunktion des GPTES) mit 0,1 N HCl. Nach zweistündigem Rühren wurden die Sole mit Bisphenol A versetzt (Molverhältnis GPTES : BPA = 1 : 0,4) und mit den entsprechenden Lösungsmittel in definierten Mengen verdünnt. Nach

vollständigem Auflösen des BPA wurde 0,5 Mol% 1-Methylimidazol als Starter und Byk 306 (0,5 Gew%) als Verlaufsmittel zugesetzt. Zum Tiefziehen wurden Versuche mit Lösungsmittel mit Siedepunkten zwischen 78 und 300°C wie auch mit Gemischen von Lösungsmitteln durchgeführt. Einen Überblick über die verwendeten Lösungsmittel mit Siedepunkt und verwendeter Abkürzung ist in Tabelle 27 aufgeführt.

Tabelle 27: Überblick über die zum Tiefziehen verwendeten Lösungsmittel mit Siedepunkt und verwendeter Abkürzung

Lösungsmittel	Abkürzung	Siedepunkt [°C]
Ethanol (Hydrolyseprodukt)	EtOH	78
Isopropanol	i-prop	86
1-Butanol	BuOH	120
Isopropoxyethanol	IPE	142-144
Diethylenglykoldiethylether	DEGDEE	188
Diethylenglykol	DEG	220
Tetraethylenglykoldimethylether	TEGDME	270-275
Triethylenglykol	TEG	300

Die Lösungsmittel wurden so ausgewählt, dass möglichst keine giftigen Dämpfe beim Abdampfen der Lösungsmittel entstehen (mindergiftig). Desweiteren soll ein möglichst breites Spektrum von unterschiedlichen Verdampfungstemperaturen erhalten werden. Dies hat den Hintergrund, dass durch Abdampfen von Lösungsmittel aus der Schicht durch die negative Verdampfungsenthalpie eine indirekte „Kühlung“ des Systems auftritt, so dass die organische und anorganische Vernetzungsreaktionen verzögert ablaufen und die Schicht während des Aufheizprozesses der Platte nicht vollständig durchhärtet und dadurch noch eine Restviskosität für den eigentlichen Umformprozeß vorhanden ist.

Desweiteren wurde von Bernards et al. festgestellt, dass sich die Wahl des Lösungsmittels entscheidend auf die Reaktionen im Sol-Gel Prozeß auswirkt [12]. Danach sinken bei Verwendung von verdünnten alkoholischen Alkoxysilanlösungen die Reaktionsgeschwindigkeiten der Edukte innerhalb der säurekatalysierten Hydrolyse und Kondensation mit zunehmender Kettenlänge des Lösungsmittels. Diese Ergebnisse können durch unterschiedliches Dissoziationsverhalten bzw. unterschiedliche Protonenaktivitäten der Säuren in Abhängigkeit zur Polarität der Alkohole, sowie durch

sterische Effekte bei eintretenden Umesterungsreaktionen am Siliciumalkoholat erklärt werden.

Als Lösungsmittel im Basissystem sind auf 1 Mol (258 g) GPTES bei annähernd vollständiger Hydrolyse ca. 3 Mol (138 g) Ethanol enthalten. Um einen Einfluß der Tiefziehfähigkeit auf die Verdünnung der Sole zu erhalten wurden Sole durch Zugabe von Lösungsmitteln mit 30% und 40% Feststoffgehalt untersucht. Zur ersten Charakterisierung solcher Systeme mit verschiedenen Lösungsmitteln und Lösungsmittelgemischen wurden die Viskositäten der Sole vermessen. Die erhaltenen Ergebnisse sind in Tabelle 28 zusammengefaßt.

Tabelle 28: Übersicht der Versuche mit zum Tiefziehen hergestellten Solen des Systems GPTES/BPA/MI (10:4:0,025) mit unterschiedlichen Lösungsmitteln und Lösungsmittelgemischen. Aufgeführt sind Viskositäten in Abhängigkeit vom eingestellten Feststoffgehalt

V-Nr	Lösungsmittel	Feststoffgehalt [%]	Viskosität (23°C) [Pa*s]	Abkürzung
1	BuOH	30	$9,4 \cdot 10^{-3}$	BuOH30
2	IPE	30	$12,2 \cdot 10^{-3}$	IPE30
3	TEGDME	30	$16,3 \cdot 10^{-3}$	TEGDME30
4	DEG	30	$31,1 \cdot 10^{-3}$	DEG30
5	TEG	30	$36,6 \cdot 10^{-3}$	TEG30
6	BuOH	40	$13,2 \cdot 10^{-3}$	BuOH40
7	IPE	40	$17,4 \cdot 10^{-3}$	IPE40
8	TEGDME	40	$21,9 \cdot 10^{-3}$	TEGDME40
9	DEG	40	$30,6 \cdot 10^{-3}$	DEG40
10	TEG	40	$34,3 \cdot 10^{-3}$	TEG40

Aus der Tabelle ist zu erkennen, dass das verwendete Lösungsmittel wie auch der eingestellte Feststoffgehalt einen deutlichen Einfluß auf die Viskosität der Systeme aufweisen. Die Viskosität steigt in der Reihe BuOH30 bis TEG30 von  $9,4 \cdot 10^{-3}$  Pa\*s auf  $36,6 \cdot 10^{-3}$  Pa\*s an. Man erkennt, dass sowohl mit höherer Kettlänge, als auch mit Zunahme der OH-Gruppen am Lösungsmittel die Viskosität steigt. Den größten Einfluß

zeigen die Glykolderivate (TEG, DEG) mit zwei Hydroxygruppen und Werten für die Viskosität  $> 30 \cdot 10^{-3} \text{ Pa}\cdot\text{s}$ , aufgrund verstärkter Ausbildung von H-Brücken über die Hydroxygruppen.

Es zeigt sich, dass die Viskosität bei BuOH, IPE und TEGDME als Lösungsmittel bei einem Feststoffgehalt von 40% im Vergleich zu 30% ca  $5 \cdot 10^{-3} \text{ Pa}\cdot\text{s}$  höher liegt. Beim DEG hat der Feststoffgehalt wenig Einfluß und beim TEG verhält es sich umgekehrt; dort liegt die Viskosität des Sols mit höherem Feststoffgehalt um ca.  $2 \cdot 10^{-3} \text{ Pa}\cdot\text{s}$  niedriger. Das zeigt, dass es durch gezielte Wahl des Lösungsmittels (Kettenlänge, Anzahl Hydroxygruppen) möglich ist, auch bei niedrigem Feststoffgehalt hohe Viskositäten und damit akzeptable Schichtdicken zu realisieren. Im weiteren wurde der Einfluß der Lösungsmittel, des Feststoffgehaltes und der Schichtdicken auf den standardisierten Tiefziehprozeß untersucht.

Als Substrate wurden 200X200 cm große PMMA-Platten verwendet. Die Platten wurden zur Gewährleistung der Haftung mit Plasma behandelt (4 min  $\text{O}_2$ -Plasma). Die Herstellung der Beschichtungen erfolgte mittels Schleuderbeschichtung (Spin coating) bei Raumtemperatur. Zur Beschichtung wurde 20 ml Beschichtungsmaterial eingesetzt. Es wurden zum Einstellen verschiedener Naßfilmdicken Geschwindigkeiten von 300 U/min bis 100 U/min in einer Zeit von 5-10 sec variiert. Dabei wurde in Stufen beschleunigt und die Naßfilmdicken an 3 verschiedenen Stellen der Platten mittels eines Naßfilmdickenmeßgerätes (Erichson) überprüft, so dass Schichtdickenvariationen in Bereichen von 20-30  $\mu\text{m}$  von 45-55  $\mu\text{m}$  und von 100-110  $\mu\text{m}$  realisiert werden konnten. Höhere Naßfilmdicken als 110  $\mu\text{m}$  wurden nicht untersucht, da die Schichten dann Trockenschichtdickenbereiche  $> 40 \mu\text{m}$  im ausgehärteten Zustand erreichen, wobei Haftungsversagen und Rißbildung festgestellt wurden. Naßfilmdicken von weniger als 20  $\mu\text{m}$  wurden nicht untersucht, da durch die vorgegebenen Feststoffgehalte von 30 bzw. 40 % resultierende Trockenschichtdicken von 5-8  $\mu\text{m}$  erreicht werden. Diese sollen als Minimalschichtdicke erhalten werden, da bei Schichtdicken  $< 5 \mu\text{m}$  der Substrateinfluß auf die mechanischen Eigenschaften des Beschichtungsmaterials zunehmend größer wird, so dass keine reproduzierbaren Ergebnisse zu erzielen sind. Zur Beschichtung wurden 20 ml Beschichtungsmaterial eingesetzt. Die erhaltenen Ergebnisse sind in Tabelle 29 dargestellt.

Tabelle 29: Übersicht über die Tiefziehversuche mit Solen des Systems GPTES/BPA/MI (10:4:0,025) mit unterschiedlichen Lösungsmittel (Tiefziehparameter: 5 min Aufheizung/ Leistung von 30%/ Abstand von 14 cm zu den IR-Strahlern)

V-Nr	Abkürzung	Naßfilmdicke [µm]	optische Charakterisierung vor dem Tiefziehen	Trocknungsgrad nach Erhitzen (DIN 53150)	optische Charakterisierung nach dem Tiefziehen
1	BuOH30	25	in allen Fällen gute	3	Schicht in allen Fällen in zentrischen
		50	Benetzung	3	Kreisen abgesplittert
		105		2	
2	IPE30	30	in allen Fällen gute	3	Schicht in in allen zentrischen Kreisen
		50	Benetzung	2	abgesplittert
		100		2	
3	TEGDME30	20	in allen Fällen gute	2	Schicht abgesplittert
		45	Benetzung	1	Schicht im Kegelrandbereich gerissen
		110		1	Schicht im Kegelrandbereich gerissen
4	DEG30	25	gute Benetzung,	1	Schicht im Kegelrandbereich gerissen
		55	während des	1	Rißfrei, kleine Fehlstellen
		100	Tiefziehens Bildung kleiner Fehlstellen	1	Rißfrei, kleine Fehlstellen
5	TEG30	25	gute Benetzung,	1	Schicht im Kegelrandbereich gerissen
		55	während des	1	Rißfrei, kleine Fehlstellen
		110	Tiefziehens Bildung kleiner Fehlstellen	1	Rißfrei, kleine Fehlstellen
6	BuOH40	25	in allen Fällen gute	3	Schicht in allen Fällen in zentrischen
		60	Benetzung	3	Kreisen abgesplittert
		105		2	
7	IPE40	30	in allen Fällen gute	3	Schicht in in allen zentrischen Kreisen
		55	Benetzung	2	abgesplittert
		110		2	
8	TEGDME40	30	in allen Fällen gute	2	Schicht abgesplittert
		50	Benetzung	2	Schicht abgesplittert
		100		1	Schicht im Kegelrandbereich gerissen
9	DEG40	20	gute Benetzung,	2	Schicht abgesplittert
		50	während des	1	Schicht im Kegelrandbereich gerissen
		100	Tiefziehens Bildung kleiner Fehlstellen	1	Rißfrei, kleine Fehlstellen
10	TEG40	25	gute Benetzung,	2	Schicht im Kegelrandbereich gerissen
		50	während des	1	Rißfrei, kleine Fehlstellen
		110	Tiefziehens Bildung kleiner Fehlstellen	1	Rißfrei, kleine Fehlstellen

Aus Tabelle 29 erkennt man deutlich den Einfluß von Lösungsmittel und Schichtdicken auf den Trocknungsgrad und die Tiefziehfähigkeit der Systeme. BuOH und IPE zeigen in allen Fällen, unabhängig von Naßfilmdicken und Feststoffgehalt bei guter Benetzung der Sole Trocknungsgrade von 3 bzw. 2 und Abreißen der Schichten nach dem Tiefziehen. Mit TEGDME wird ebenfalls eine gute Benetzung detektiert, die Schichten zeigen bei Schichtdicken um 100 µm Trocknungsgrade von 1 und nur noch Rißbildung an den Hauptverstreckungszentren im Kegelrandbereich. DEG und TEG als Lösungsmittel zeigen jeweils kleinere Benetzungsfehler, die erst während des Tiefziehprozesses auftreten. Die Schichten mit DEG und TEG bei Schichtdickenbereichen von 50 und 100 µm lassen sich sehr gut tiefziehen ohne dass die Schichten vollständig aushärten oder eine Rißbildung in der Schicht erfolgt.

Sowohl bei TEGDME, DEG, als auch bei TEG ist zu erkennen, dass ein Feststoffgehalt von 30% gegenüber 40% zu besseren Ergebnissen beim Tiefziehen der Proben unter den gewählten Bedingungen führt. Naßfilmdicken von 100 µm führen ebenfalls zu besseren Ergebnissen als geringere Schichtdicken. Beide Effekte sind dadurch zu erklären, dass durch den höheren Anteil an Lösungsmittel im System, sowohl durch die höhere Verdünnung, als auch durch die längeren Verdunstungszeiten während des Aufheizprozesses, eine Verzögerung in der Aushärtekinetik des Beschichtungsmaterials resultiert. Hochsiedene Lösungsmittel (TEG, DEG) zeigen dabei die besten Resultate. Ein Nachteil der sehr stark hydroxyhaltigen Lösungsmittel TEG und DEG ist die schlechtere Benetzung auf dem Substrat.

Zur Optimierung von Benetzungsverhalten und Tiefziehfähigkeiten der Systeme wurden in weiteren Untersuchungen Lösungsmittelgemische untersucht. Dazu wurde TEG mit verschiedenen Lösungsmitteln 1:1 gemischt und die Auswirkungen auf das Benetzungsverhalten und die Tiefziehfähigkeit der Systeme untersucht. Als Standardbedingungen wurde ein Feststoffgehalt von 30% in den Solen und Naßfilmdicken von 100-110 µm eingestellt. Vorbehandlung und Beschichtung der PMMA-Substrate wurde wie oben durchgeführt. Die erhaltenen Ergebnisse sind in Tabelle 30 dargestellt.

Tabelle 30: Übersicht der Tiefziehversuche mit Solen des Systems GPTES/BPA/MI

(10:4:0,025) mit Lösungsmittelgemischen von TEG mit verschiedenen Hoch- und Niedrigsiedern im Verhältnis 1:1. Aufgeführt sind Viskositäten in Abhängigkeit vom Verhältnis an Lösungsmitteln. Die Feststoffgehalte sind 30% bei Naßfilmdicken von 100 µm (Tiefziehparameter: 5 min Aufheizung/ Leistung von 30%/ Abstand von 14 cm zu den IR-Strahlern)

V-Nr	Lösungsmittel	Verhältnis	Viskosität (23°C) [Pa*s]	Abkürzung	optische Charakterisierung vor TZ	Tiefziehfähigkeit
11	TEG/BUOH	1:1	18 · 10 <sup>-3</sup>	T-BuOH	gute Benetzung	Rißbildung über die ganze Fläche
12	TEG/IPE	1:1	21,2 · 10 <sup>-3</sup>	T-IPE	gute Benetzung	Rißbildung über die ganze Fläche
13	TEG/DEGDDEE	1:1	20,9 · 10 <sup>-3</sup>	T-DEGDDEE	gute Benetzung	Rißbildung nur im Kegelrandbereich
14	TEG/TEGDME	1:1	25,8 · 10 <sup>-3</sup>	T-TEGDME	gute Benetzung	glatte Schicht, gute optische Qualität
15	TEG/DEG	1:1	34,9 · 10 <sup>-3</sup>	T-DEG	Kleine Benetzungsfehler	keine Rißbildung, kleine Benetzungsfehler

Aus Tabelle 30 erkennt man dass durch Variation und Mischung der Lösungsmittel mit TEG rißfreie glatte Schichten in optischer Qualität nach dem Tiefziehen zu erreichen sind. Alle Lösungsmittelgemische mit Ausnahme von TEG/DEG haben zu guter Benetzung der plasmabehandelten PMMA-Oberfläche geführt. 1:1 Mischungen mit BuOH und IPE zeigen durch das schnelle Abdampfen der niedrigsiedenden Lösungsmittel keine ausreichende Restfließfähigkeit, so dass die Schichten nach dem Tiefziehen reißen. Das System TEG/DEGDDEE zeigt schon wesentlich verbesserte Eigenschaften beim Tiefziehen, jedoch reißen die Schichten im Tiefziehkegelrandbereich. Ohne Benetzungsprobleme und in guter optischer Qualität ließ sich das System TEG/TEGDME im Verhältnis 1:1 applizieren und tiefziehen.

Die prinzipielle Machbarkeit eines tiefziehfähigen Systems konnte damit bewiesen werden. TEG ist aufgrund seines molekularen Aufbaus durch die beiden Hydroxygruppen in der Lage Wasserstoffbrücken auszubilden. Dieser Umstand kann insbesondere bei der Nachhärtung der Schichtsysteme dazu führen, dass eine Restkonzentration an TEG in der ausgehärteten Schicht verbleibt und zu einer Verschlechterung der Abriebfestigkeit des Systems führt. TEGDME ist an beiden



Hydroxygruppen verethert, was zum einen zu einer niedrigeren Viskosität, zum anderen aber auch zu einer geringeren Adhäsionsfähigkeit an hydrophilen Bestandteilen des Schichtsystems führt. Eine hohe Konzentration an TEGDME im Verhältnis zu TEG wäre deswegen wünschenswert. Aus diesem Grund wurde eine weitere Versuchsreihe durchgeführt, in der bei ansonsten konstanten Bedingungen wie in den oben durchgeführten Tiefziehversuchen die Lösungsmittelgemische im Verhältnis TEG/TEGDMA variiert wurden. Die erhaltenen Ergebnisse sind in Tabelle 31 zusammengefaßt.

Tabelle 31: Übersicht der Tiefziehversuche mit Solen des Systems GPTES/BPA/MI (10:4:0,025) mit Lösungsmittelgemischen von TEG mit TEGDME in verschiedenen Verhältnissen. Die Feststoffgehalte sind 30% bei Naßfilmdicken von 100 µm (Tiefziehparameter: 5 min Aufheizung/ Leistung von 30%/ Abstand von 14 cm zu den IR-Strahlern)

V-Nr	Lösungsmittel	Verhältnis	Viskosität (23°C) [Pa*s]	optische Charakterisierung vor TZ	Tiefziehfähigkeit
16	TEG/TEGDME	5:7	23,1 · 10 <sup>-3</sup>	gute Benetzung	gute optische Qualität
17	TEG/TEGDME	1:2	20,9 · 10 <sup>-3</sup>	gute Benetzung	gute optische Qualität
18	TEG/TEGDME	1:3	20,0 · 10 <sup>-3</sup>	gute Benetzung	gute optische Qualität
19	TEG/TEGDME	1:5	19,2 · 10 <sup>-3</sup>	gute Benetzung	dünne Haarrisse im Kegelrandbereich
20	TEG/TEGDME	1:11	17,7 · 10 <sup>-3</sup>	gute Benetzung	Rißbildung im Kegelrandbereich

Aus Tabelle 31 erkennt man dass bis zu einem Verhältnis von TEG/TEGDME=1:3 rißfreie tiefziehfähige Schichten hergestellt werden können. Höhere Gehalte an TEGDME im Verhältnis zu TEG führen wiederum zu Rißbildungen im Kegelrandbereich. Die Viskosität fällt mit steigendem Gehalt an TEGDME im Lösungsmittelgemisch TEG:TEGDME von 23,1 · 10<sup>-3</sup> Pa\*s bei einem Gemisch von 5:7 auf 17,7 · 10<sup>-3</sup> Pa\*s bei einem Gemisch von 1:11. Bei der zum Tiefziehen optimalen Konzentration von 1:3 liegt die Viskosität bei 20 · 10<sup>-3</sup> Pa\*s

Im weiteren wurde das Verhältnis TEG/TEGDME=1:3 mit einem Feststoffgehalt im Sol von 30% standardmäßig eingesetzt.

#### 6.8.4 Zusammenfassung zur Untersuchung der Tiefziehfähigkeit

Die bisherigen Versuche zur Untersuchung eines tiefziehfähigen Systems haben gezeigt, dass durch den Einsatz von hochsiedenden Lösungsmitteln und die Einstellung bestimmter Parameter (IR-Bestrahlung, Feststoffgehalte, Naßfilmdicken ...) prinzipiell die Möglichkeit besteht, Sol-Gel Systeme so in der Aushärtung zu verzögern, dass die Tiefziehfähigkeit auf PMMA-Substraten unter den gewählten Bedingungen möglich ist.

Als optimiertes tiefziehfähiges System hat sich das Basissystem GPTES : BPA = 1 : 0,4 mit 0,25 Mol% MI herauskristallisiert. Das System wird mit einem Gemisch TEG/TEGDME (1:3) auf 30% Feststoffgehalt verdünnt und in 100 µm Naßfilmdicke auf PMMA (200X200X3 mm) appliziert. Unter den ermittelten Standardparametern (5 min IR-Aufheizung/ Leistung von 30%/ Abstand von 14 cm zu den IR-Strahlern) der Labortiefziehapparatur sind mit diesem Schichtsystem optische Schichten ohne Rißbildung nach dem Tiefziehen zu realisieren.

In weiteren Untersuchungen wurde durch die Konzentration des Starters MI und Optimierung der Reaktionsführung die Nachhärtung der tiefgezogenen Schichten, sowie die mechanischen Eigenschaften und die Hafteigenschaften der Systeme untersucht und optimiert.

## **6.9 Prozeß-und Eigenschaftsoptimierung von tiefziehfähigen Sol-Gel Schichten**

Als optimiertes tiefziehfähiges System hat sich in den Untersuchungen der vorherigen Kapiteln das System GPTES : BPA = 1 : 0,4 mit 0,25 Mol% MI gezeigt. Zum Tiefziehen wurde das System auf einen Feststoffgehalt von 30% mit einem Lösungsmittelgemisch TEG/TEGDME=1:3 verdünnt.

In weiteren Untersuchungen wurde durch die Konzentration des Starters MI und Optimierung der Reaktionsführung die Nachhärtung der tiefgezogenen Schichten sowie die mechanischen Eigenschaften und die Hafteigenschaften der Systeme untersucht und optimiert.

### **6.9.1 Untersuchung zur Nachhärtung tiefziehfähiger Sol-Gel Systeme**

Als optimiertes tiefziehfähiges System hat sich das Basissystem GPTES : BPA = 1 : 0,4 mit 0,25 Mol% MI als Starter herauskristallisiert. Das System wird mit einem Gemisch TEG/TEGDME (1:3) auf 30% Feststoffgehalt verdünnt und in 100 µm Naßfilmdicke auf PMMA (200X200X3 mm) appliziert. Unter den ermittelten Standardparametern (5 min IR-Aufheizung/ Leistung von 30%/ Abstand von 14 cm zu den IR-Strahlern) der Labortiefziehapparatur sind mit diesem Schichtsystem optische Schichten ohne Rißbildung nach dem Tiefziehen zu realisieren. Zur Untersuchung der Nachhärtung wurde in ersten Untersuchungen die Konzentration des Starters variiert und die Zeit bis zur Durchhärtung, d.h. zur thermischen Belastbarkeit der Systeme untersucht. Weiterhin wurde die Haftung an verschiedenen Stellen der tiefgezogenen Bauteile nach der Aushärtung überprüft.

Die Darstellung der Sole erfolgte durch 2 fach stöchiometrische Vorhydrolyse des GPTES (2 H<sub>2</sub>O pro Alkoxyfunktion des GPTES) mit 0,1 N HCl. Nach zweistündigem Rühren wurden die Sole mit Bisphenol A versetzt (Molverhältnis GPTES : BPA = 1 : 0,4) und mit einem Gemisch TEG/TEGDME (1:3) auf 30% Feststoffgehalt verdünnt. Nach vollständigem Auflösen des BPA wurde 1-Methylimidazol in variierenden

Konzentrationen (0,25; 0,5; 0,75; 1 Mol%) als Starter und Byk 306 (0,5 Gew%) als Verlaufsmittel zugesetzt und innerhalb weniger Minuten beschichtet.

Als Substrate wurden 200X200 cm große PMMA-Platten verwendet. Die Platten wurden zur Gewährleistung der Haftung mit Plasma behandelt (4 min O<sub>2</sub>-Plasma). Die Herstellung der Beschichtungen erfolgte mittels Schleuderbeschichtung (Spin coating) bei Raumtemperatur. Es wurden für eine gleichmäßige Beschichtung eine Geschwindigkeit von ca. 150 U/min in einer Zeit von 7 sec gewählt. Zur Beschichtung wurden 20 ml Beschichtungsmaterial eingesetzt. Die Schichten wurden auf eine Naßfilmdicke von 100 µm eingestellt. Die Überprüfung der Naßfilmdicke erfolgte mit einem Naßfilmdickenmeßgerät (Erichson) an drei verschiedenen Stellen der Platte.

Die beschichtete Platte wurde in die Labortiefziehanlage eingespannt und mit den in Kapitel 4.7 ermittelten Standardparametern (Abstand 14 cm, Aufheizzeit t=5 min, Strahlerleistung 30%) tiefgezogen.

Die Nachhärtung erfolgte durch verlängerte thermische Härtung mit dem IR-Strahler, nachdem der Verformungsprozeß bereits abgeschlossen ist. Dabei wird die erhitzte und in diesem Zustand fließfähige PMMA Form durch angelegtes Vakuum in der Form gehalten. Die IR- Strahler wurden im Abstand von 14 cm weiterhin mit einer Leistung von 30% über der Form gehalten und die Zeit bis zum Aushärten der Schicht gemessen. Die Begutachtung der Aushärtung der Schicht erfolgte aufgrund einer fehlenden online Methode an der Apparatur manuell mit Stahlwolle (0/0). Es hat sich gezeigt, dass die bis zum Kapitel 4.6 untersuchten Beschichtungsmaterialien durch Abreiben beimäßigem Druck nicht zerkratzt werden können. Mit dem manuellen Abriebtest mit der Stahlwolle wurde zu bestimmten Nachhärtungszeiten an drei verschiedenen Stellen der tiefgezogenen PMMA-Form der Aushärtungszustand überprüft (Bild 43).

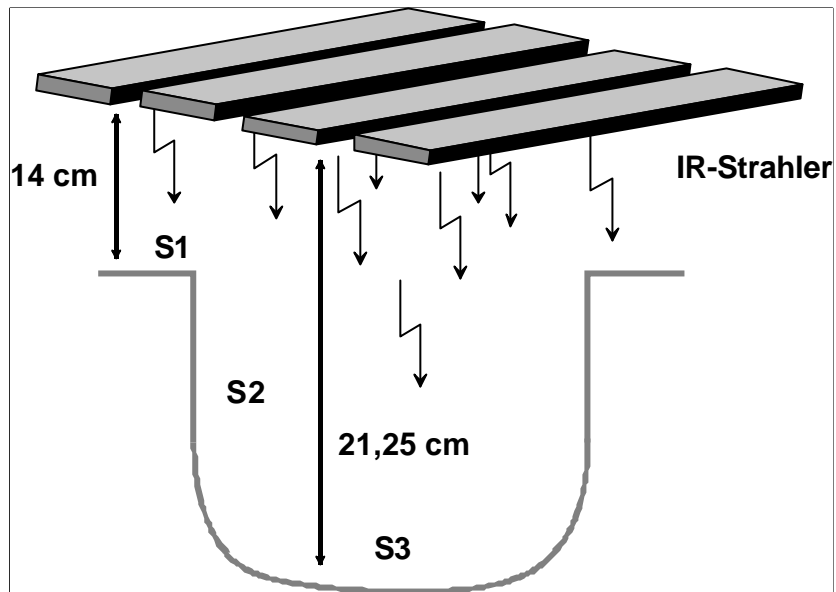


Bild 43: Modellhafte Darstellung der Prüfstellen S1-S3, an denen durch einen manuellen Stahlwolletest die Aushärtung der Schicht auf dem tiefgezogenen Substrat überprüft wurde

Die Darstellung in Bild 43 zeigt einen Querschnitt durch eine tiefgezogene PMMA-Form. Aufgrund der unterschiedlichen Abstände der Schichten im Randbereich und im Tiefziehkegel zum IR-Strahler ( $s = 7,25 \text{ cm}$ ) zeigt sich die Nachhärteproblematik mit der Labortiefziehanlage. Die Aushärtung wurde an den Stellen S1 (Randbereich), S2 (Seitenkegel) und S3 (unterer Kegelbereich) im 5-Minutentakt mit Stahlwolle bis zu 20 min Nachhärtezeit überprüft. Die Unterschiede in den Abständen zu der Anlage führten zu unterschiedlich langen Zeiten bei der Aushärtung der Schichten. Die erhaltenen Ergebnisse sind in Tabelle 32 dargestellt.

Tabelle 32: Übersicht der Nachhärteversuche mit Solen des Systems GPTES/BPA/MI (10:4:variable MI-Konzentration). Die Tiefziehparameter sind 5 min Aufheizung/ Leistung von 30%/ Abstand von 14 cm zu den IR-Strahlern. Bei gleichem Abstand und Leistung wurde die Nachhärtung durchgeführt. S1-S3 kennzeichnet die Stelle an der Platte, an der der Stahlwolltest durchgeführt worden ist (siehe Bild 43)

MI-Konzentration	Nachhärtezeit	Stahlwolltest S1	Stahlwolltest S2	Stahlwolltest S3
0,25 Mol%	5 min	Kratzer	Abrieb der Schicht	Abrieb der Schicht
	10 min	Bestanden	Kratzer	Kratzer
	15 min	Bestanden	Bestanden	Kratzer
	20 min	Bestanden	Bestanden	Bestanden
0,5 Mol%	5 min	Bestanden	Kratzer	Kratzer
	10 min	Bestanden	Bestanden	Kratzer
	15 min	Bestanden	Bestanden	Bestanden
	20 min	Bestanden	Bestanden	Bestanden
0,75 Mol%	5 min	Bestanden	Bestanden	Kratzer
	10 min	Bestanden	Bestanden	Bestanden
	15 min	Bestanden	Bestanden	Bestanden
	20 min	Bestanden	Bestanden	Bestanden
1 Mol%	System schon beim Tiefziehen gerissen			

Die aufgeführten Ergebnisse in Tabelle 32 zeigen deutlich die Abhängigkeit der Aushärtung der Schicht vom Abstand der IR-Strahler (S1-S3), der Nachhärtezeit und der Starterkonzentration. Mit der geringsten Menge MI (0,25 Mol%) ist an der Oberfläche (S1) nach 10 min die Schicht ausgehärtet. Die Schicht am Rand und unten im Tiefziehkegel zeigt nicht das gleiche Aushärtungsbild. Bei manueller Beanspruchung sind noch Kratzer in der Schicht zu erkennen. Dies ist dadurch zu erklären, dass durch die verschiedenen Abstände des Tiefziehkegels und des oberen Randes unterschiedliche Strahlerintensitäten auf die Platte auftreten. Bei 20 min Aushärtungszeit ist die Schicht mit 0,25 Mol% MI vollständig ausgehärtet. Bei höherem MI-Gehalt erniedrigt sich die Nachhärtezeit bis zur vollständigen Aushärtung auf 15 min (0,5 Mol% MI) bzw. 10 min (0,75 Mol% MI). Eine weitere Erhöhung des MI-Gehaltes führt zu einer vorzeitigen Aushärtung der Schicht, so dass die Schicht bereits während des Tiefziehprozesses aushärtet.

Die ungleichmäßige Aushärtung bei unterschiedlichem IR-Strahlerabstand ist ein verfahrenstechnisches Problem. Mit der Labortiefziehanlage und dem kleinen Durchmesser von 12 cm im Tiefziehkegel ist eine verfahrenstechnische Anpassung der Nachhärtung an die Verformungsgeometrie mit der vorhandenen Anlage nicht möglich. Bei komplexeren Bauteilen und Anlagen zum Tiefziehen von PMMA, für die dieses Beschichtungssystem Verwendung finden könnte, z.B. zur Herstellung von Duschwannen oder Badewannen, kann man sich zur Nachhärtung der Schicht eine in der Höhe verstellbare Strahleranordnung vorstellen, die sich zum Nachhärteprozeß flexibel an die Geometrien der tiefgezogenen Teile anpaßt, so dass eine gleichmäßige Aushärtung des Schichtsystems gewährleistet ist. Die Konzeption und der Aufbau einer solchen Anlage im Technikumsbereich würde den Rahmen dieser Arbeit sprengen und kann als Vorschlag für eine spätere technologische Umsetzung der Schicht auf Großanlagen gewertet werden.

Im weiteren wurden die plasmavorbehandelten tiefgezogenen gehärteten Schichten auf Haftung auf dem PMMA überprüft. Dazu wurden Gitterschnitt und Tape-Test-Prüfung an drei verschiedenen Stellen der tiefgezogenen PMMA Bauteile durchgeführt (S1-S3, siehe Bild 43). Die Stellen S1 -S3 sind an unterschiedlichen Verstreckungsgraden des tiefgezogenen Bauteiles und zeigen so die Einflüsse des Verstreckungsgrades auf die Haftung. Die erhaltenen Ergebnisse sind in Tabelle 33 zusammengefaßt.

Tabelle 33: Übersicht der Nachhärteversuche mit Solen des Systems GPTES/BPA/MI (10:4:variable MI-Konzentration). Die Tiefziehparameter sind 5 min Aufheizung/ Strahlerleistung 30%, Plattenabstand 14 cm zu den IR-Strahlern. Bei gleichem Abstand und Leistung wurde die Nachhärtung durchgeführt. S1-S3 kennzeichnet die Stelle an der Platte, an der der Haftungstest durchgeführt worden ist (siehe Bild 43)

MI-Konzentration	Nachhärtezeit	GT/TT S1	GT/TT S2	GT/TT S3
0,25 Mol%	20 min	0-1/2-3	2-3/4-5	2-3/4-5
0,5 Mol%	15 min	0-1/2-3	2-3/4-5	2-3/4-5
0,75 Mol%	10 min	0-1/2-3	2-3/4-5	2-3/4-5

In Tabelle 33 sind die Haftungseigenschaften der Schicht auf dem PMMA nach dem Tiefziehen bei drei verschiedenen Starterkonzentrationen dargestellt. Die Haftung wurde am oberen Rand der Platte (S1) im Kegelrand (S2) und am Kegelboden bestimmt.

Unabhängig von der Starterkonzentration ist die Haftung im oberen Plattenbereich vorhanden (GT/TT 0-1/2-3). Die verformten Flächen (S2, S3) zeigen jedoch mit GT/TT 2-3/4-5 keine Haftung mehr. Dieser Effekt ist dadurch zu erklären, dass durch das Tiefziehen des PMMA eine zum großen Teil neue Oberfläche entsteht, bzw. eine Streckung der vorbehandelten Oberfläche im Tiefziehkegel auftritt, so dass die durch die Plasmavorbehandlung entstandenen Haftzentren nach dem Tiefziehen der Platte nicht ausreichen, um eine ausreichende Haftung in den tiefgezogenen Bereichen der Platte zu gewährleisten.

Im weiteren Verlauf der Arbeit wurde untersucht, inwieweit durch Variation der Vorbehandlungsmethode eine Verbesserung der Haftung zu erzielen ist.

## **6.9.2 Untersuchung von unterschiedlichen**

### **Vorbehandlungsmethoden auf die Haftungseigenschaften des Tiefziehsystems GPTES:BPA:MI**

In den bisherigen Untersuchungen hat sich das System GPTES : BPA = 1 : 0,4, verdünnt mit einem Gemisch aus TEG und TEGDME (1:3) tiefziehfähig in der Labortiefziehanlage verformen lassen (Tiefziehparameter: 5 min Aufheizung/ Strahlerleistung 30%/ Plattenabstand 14 cm zu den IR-Strahlern). Bei der Untersuchung der Nachhärtung wurde festgestellt, dass eine Starterkonzentration von 0,75 Mol% MI für eine Nachhärtungszeit von 10 min die für die angegebenen Bedingungen optimale Konzentration ist. Bei Untersuchungen der Haftung wurde festgestellt, dass in den tiefgezogenen Bereichen (Kegelrand und -Boden) durch die Plasmavorbehandlung der PMMA Teile keine ausreichende Haftung zu erzielen ist (GT/TT=2-3/4-5).

Zur Optimierung der Haftung wurden im weiteren als erste Vorversuche auf unterschiedlich vorbehandelten 100X100 mm PMMA Platten durch Spincoating Schichten des oben beschriebenen Systems appliziert (Naßfilmdicken 100 µm) und unter Tiefziehbedingungen gehärtet. Dazu wurden die Schichten auf einem Laborboy im Abstand von 14 cm unter die IR-Strahler gelegt und 15 min (5 min Tiefziehzeit, 10 min Nachhärtezeit) bei einer Strahlerleistung von 30% erhitzt. Die gehärteten Schichten wurden auf Haftung unter den gegebenen Bedingungen durch Gitterschnitt und Tape-Test charakterisiert. Diese Tests dienen als Vortest, um zu untersuchen, welche



Vorbehandlungsmethoden überhaupt einen Effekt auf die Haftung ausüben. Die Vorbehandlungsmethoden sind in 4 Klassen unterteilt, elektronische Vorbehandlung, thermische Vorbehandlung, UV-Behandlung und sonstige Vorbehandlung der PMMA Bauteile. Bei Vorbehandlungsmethoden, die zu Schichthaftung geführt haben (GT/TT=0-1/0-1), wurde im weiteren ein Tiefziehversuch unter den vorgegebenen Standardbedingungen durchgeführt und die Haftung im Tiefziehkegel überprüft (S1/S2/S3 siehe Bild 43). Die erhaltenen Ergebnisse sind in den nachfolgenden Tabellen zusammengefaßt. Die ersten Versuche wurden mit elektronischen Vorbehandlungsmethoden durchgeführt. Als elektronische Vorbehandlungsmethoden wurden Plasma und Coronavorbehandlung untersucht. Die Ergebnisse sind in Tabelle 34 dargestellt.

Tabelle 34: Übersicht der Vorbehandlungs (VB)- und Tiefzieh (TZ)- versuche mit Solen des Systems GPTES/BPA/MI (10:4:0,75) zur Optimierung der Haftung durch elektronische Vorbehandlungsmethoden. Appliziert wurde das Schichtsystem durch Spincoating, Naßfilmdicken 100 µm. Die variierenden Vorbehandlungen für die Vorversuche wurden auf 10X10 cm PMMA Platten durchgeführt, Härtung 15 min IR-Strahler (Abstand 14 cm). Tiefgezogen wurde mit 20X20 cm Platten in einer Labortiefziehmaschine. Die Tiefziehparameter sind 5 min Aufheizung/ Strahlerleistung 30%, Plattenabstand 14 cm zu den IR-Strahlern, Nachhärtung 10 min. S1-S3 kennzeichnet die Stelle an der Platte, an der der Haftungstest durchgeführt worden ist (siehe Bild 43)

Vorbehandlungsmethode	Parameter	Haftung GT/TT nach IR	Optik der Schicht	Haftung nach TZ GT/TT S1	Haftung nach TZ GT/TT S2	Haftung nach TZ GT/TT S3
Physikalische Vorbehandlungsmethoden						
Corona Rollelektode	volle Leistung, 5 Zyklen	0-1/2-3	transparent	0-1/2-3	2-3/4-5	2-3/4-5
Corona Rollelektode	volle Leistung, 10 Zyklen	0-1/2-3	transparent	0-1/2-3	2-3/4-5	2-3/4-5
Plasma O <sub>2</sub>	2 min	0-1/3-4	transparent	TZ nicht durchgeführt		
Plasma O <sub>2</sub>	4 min	0-1/2-3	transparent	0-1/2-3	2-3/4-5	2-3/4-5
Plasma O <sub>2</sub>	6 min	0-1/2-3	transparent	0-1/2-3	2-3/4-5	2-3/4-5
Plasma Ag/O <sub>2</sub>	2 min/4min	0-1/3-4	transparent	TZ nicht durchgeführt		

In Tabelle 34 ist ersichtlich, dass sowohl mit Corona, als auch mit Plasmavorbehandlung (4, 6 min) die primäre Haftung des Systems GPTES/BPA/MI auf dem PMMA bei guter Schichtoptik gegeben ist. Die Vorbehandlungsmethoden eignen sich zur Beschichtung von planen Substraten. Nach dem Tiefziehen wird durch die physikalischen

Vorbehandlungsmethoden mit TT 4-5 im Tiefziehkegel keine ausreichende Haftung mehr erreicht mit GT/TT=2-3/4-5 bei S2 und S3.

Im weiteren wurde durch Einlagerung in verschiedene Lösungsmittel untersucht, inwieweit ein Angriff der Oberfläche des PMMA eine Haftverbesserung der Schicht bewirkt. Die erhaltenen Ergebnisse sind in Tabelle 35 dargestellt.

Tabelle 35: Übersicht der Vorbehandlungs (VB)- und Tiefzieh (TZ)- versuche mit Solen des Systems GPTES/BPA/MI (10:4:0,75) zur Optimierung der Haftung durch Vorbehandlungsmethoden mit Lösungsmitteln. Die Schichtsysteme wurden durch Spincoating mit Naßfilmdicken von 100 µm appliziert. Die variierenden Vorbehandlungen für die Vorversuche wurden auf 10X10 cm PMMA Platten durchgeführt, Härtung 15 min IR-Strahler (Abstand 14 cm). Tiefgezogen wurde mit 20X20 cm Platten in einer Labortiefziehmaschine. Die Tiefziehparameter sind 5 min Aufheizung/ Strahlerleistung 30%, Plattenabstand 14 cm zu den IR-Strahlern, Nachhärtung 10 min. S1-S3 kennzeichnet die Stelle an der Platte, an der der Haftungstest durchgeführt worden ist (siehe Bild 43)

Vorbehandlungsmethode	Parameter	Haftung GT/TT nach IR	Optik der Schicht	Haftung nach TZ GT/TT S1	Haftung nach TZ GT/TT S2	Haftung nach TZ GT/TT S3
sonstige Vorbehandlungsmethoden						
Einlegen in Aceton	10 min, RT	5/5	transparent	TZ wurde nicht durchgeführt		
Einlegen in Isopropanol	10 min, RT	5/5	transparent			
Einlegen in Toluol	10 min, RT	5/5	transparent			
Einlegen in 1 N NaOH	10 min, 65°C	2-3/4-5	transparent			

In Tabelle 35 sind die Ergebnisse der Vorbehandlung der PMMA Oberflächen durch Lösungsmiteleinlagerung dargestellt. Lösungsmittel wie Aceton, Isopropanol und Toluol zeigten keinen Effekt auf die Hafteigenschaften der Schicht mit GT/TT 5/5. Durch Vorbehandlung des PMMA mit einer Lauge (1 N NaOH) konnte mit GT/TT 2-3/4-5 zumindest ein Effekt auf die Schichthaftung festgestellt werden. Zusammenfassend ist zu sagen, dass durch die getesteten Methoden keine ausreichende Haftung erhalten wurde.

In weiteren Untersuchungen wurden verschiedene Primer auf Silanbasis untersucht. Die Primer wurden durch Spincoating appliziert und im Umluftofen thermisch eingebrannt. Die erhaltenen Ergebnisse sind in Tabelle 36 zusammengefaßt.

Tabelle 36: Übersicht der Vorbehandlungs (VB)- und Tiefzieh (TZ)- versuche mit Solen des Systems GPTES/BPA/MI (10:4:0,75) zur Optimierung der Haftung durch thermische Vorbehandlungsmethoden. Appliziert wurde das Schichtsystem durch Spincoating, Naßfilmdicken 100 µm. Die variierenden Vorbehandlungen für die Vorversuche wurden auf 10X10 cm PMMA Platten durchgeführt, Härtung 15 min IR-Strahler (Abstand 14 cm). Tiefgezogen wurde mit 20X20 cm Platten in einer Labortiefziehmaschine. Die Tiefziehparameter sind 5 min Aufheizung/ Strahlerleistung 30%, Plattenabstand 14 cm zu den IR-Strahlern, Nachhärtung 10 min. S1-S3 kennzeichnet die Stelle an der Platte, an der der Haftungstest durchgeführt worden ist (siehe Bild 43)

Vorbehandlungsmethode	Parameter	Haftung GT/TT nach IR	Optik der Schicht	Haftung nach TZ GT/TT S1	Haftung nach TZ GT/TT S2	Haftung nach TZ GT/TT S3
Primerung durch Spincoating bei 300U/min, 10 sec						
Thermische Vorbehandlungsmethoden						
2% APTMS in 1-Butanol	130°C, 30 min	3-4/5	transparent	TZ wurde nicht durchgeführt		
2% APTMS in Ethanol	130°C, 30 min	3-4/5	transparent			
2% DIAMO in 1-Butanol	130°C, 30 min	3-4/5	transparent			
2% MPTS in 1-Butanol	130°C, 30 min	3-4/5	transparent			
2% GPTES in 1-Butanol	130°C, 30 min	3-4/5	transparent			
2% GPTMS in 1-Butanol	130°C, 30 min	3-4/5	transparent			
2% Mercaptosilan in 1-Butanol	130°C, 30 min	3-4/5	transparent			

Wie aus der Zusammenfassung der Ergebnisse aus Tabelle 36 ersichtlich, konnte durch thermische Vorbehandlungsmethoden mit den verwendeten Silanen als Primer keine ausreichende Haftung mit GT/TT = 3-4/5 erreicht werden. Durch die inerte Oberfläche des PMMA stehen keine ausreichende Haftpunkte zur Verfügung, so dass die Primerung mit Silanen, die bei anderen Kunststoffen, wie z.B. PC, PS standardmäßig durchgeführt wird, hier keine ausreichenden Hafteffekte zeigt.

Aus den bisherigen Ergebnissen zeigt sich, dass eine reine Belegung der Oberfläche keine befriedigende Resultate zeigt. Die Oxidation der Oberfläche wirkt für plane Substrate bei Verstreckung und damit einer Erniedrigung der Konzentrationsdichte der Haftzentren an der Oberfläche nimmt die Haftwirkung ab, so dass keine ausreichende Haftung mehr erreicht wird. Im weiteren wurde versucht, nicht nur die Oberfläche zu aktivieren, sondern durch gezielte Behandlung auch Haftzentren in den obersten Schichten des PMMA zu realisieren. Dazu wurden verschiedene photosensitive Primer auf die PMMA-Oberfläche aufgetragen, angetrocknet und definiert in einer Beltron- UV-

Durchlaufanlage belichtet. Durch die Strahlung soll nicht nur die Oberfläche, sondern die obersten Lagen der PMMA Oberfläche aktiviert werden. Die erhaltenen Ergebnisse sind in Tabelle 37 zusammengefaßt.

Tabelle 37: Übersicht der Vorbehandlungs (VB)- und Tiefzieh (TZ)- versuche mit Solen des Systems GPTES/BPA/MI (10:4:0,75) zur Optimierung der Haftung durch UV-aktivierte Vorbehandlungsmethoden. Appliziert wurde das Schichtsystem durch Spincoating, Naßfilmdicken 100 µm. Die variierenden Vorbehandlungen für die Vorversuche wurden auf 10X10 cm PMMA Platten durchgeführt, Härtung 15 min IR-Strahler (Abstand 14 cm). Tiefgezogen wurde mit 20X20 cm Platten in einer Labortiefziehmaschine. Die Tiefziehparameter sind 5 min Aufheizung/ Strahlerleistung 30%, Plattenabstand 14 cm zu den IR-Strahlern, Nachhärtung 10 min. S1-S3 kennzeichnet die Stelle an der Platte, an der der Haftungstest durchgeführt worden ist (siehe Bild 43)

<b>Vorbehandlungsmethode</b> Primerung durch Spincoating bei 300U/min, 10 sec	<b>Parameter</b>	<b>Haftung</b> GT/TT nach IR	<b>Optik der Schicht</b>	Haftung nach TZ GT/TT S1	Haftung nach TZ GT/TT S2	Haftung nach TZ GT/TT S3
Thermische Vorbehandlungsmethoden						
1 Durchlauf Beltron	3 m/min; 0,6 J/m <sup>2</sup>	3-4/5	leicht trüb	TZ wurde nicht durchgeführt		
1 Durchlauf Beltron	1 m/min; 1,6 J/m <sup>2</sup>	3-4/5	leicht trüb			
2% MPTS in Butanol 1 Durchlauf Beltron	Trocknung bei RT, 10 min 3 m/min; 0,6 J/m <sup>2</sup>	0-1/5	leicht trüb			
2% MPTS in Butanol 1 Durchlauf Beltron	Trocknung bei 90°C, 10min 3 m/min; 0,6 J/m <sup>2</sup>	0-1/3-4	leicht trüb			
2% Methacrylsäure in BuOH 1 Durchlauf Beltron	Trocknung bei RT, 10 min 3 m/min; 0,6 J/m <sup>2</sup>	0-1/3-4	leicht trüb			
2% Methacrylsäure in BuOH 1 Durchlauf Beltron	Trocknung bei 90°C, 10min 3 m/min; 0,6 J/m <sup>2</sup>	0-1/0-1	leicht trüb			
2% Benzophenon in BuOH 1 Durchlauf Beltron	Trocknung bei 90°C, 10min 3 m/min; 0,6 J/m <sup>2</sup>	0-1/2-3	transparent	0-1/2-3	0-1/3-4	0-1/3-4
1% Benzophenon, 1% MPTS in BuOH 1 Durchlauf Beltron	Trocknung bei 90°C, 10min 3 m/min; 0,6 J/m <sup>2</sup>	0-1/2-3	transparent	0-1/2-3	0-1/3-4	0-1/3-4
1% Benzophenon, 1% Methacrylsäure in BuOH 1 Durchlauf Beltron	Trocknung bei 90°C, 10min 3 m/min; 0,6 J/m <sup>2</sup>	0-1/0-1	transparent	0-1/0-1	0-1/2-3	0-1/2-3

Tabelle 37 stellt die Ergebnisse der UV-Vorbehandlungsmethoden auf die Haftung von Schichten des Tiefziehsystems GPTES/BPA/MI auf planen PMMA Platten und nach

dem Tiefziehen in einer Labortiefziehmaschine dar. Es wird ersichtlich, dass die Bestrahlung der PMMA Oberfläche einen starken Einfluß auf die optischen Eigenschaften des Schichtsystems hat. Bestrahlung mit UV-Licht oder Primerung mit MPTS oder Methacrylsäure und Bestrahlung mit UV-Licht führt zu trüben Schichten. Dieser Effekt ist durch Zweiphasigkeit an der Grenzfläche von Schicht zu Substrat zu erklären. Der Effekt wurde aus zeitlichen Gründen nicht näher untersucht, da er keinen Einfluß auf die Zielsetzung hat und kann in nachfolgenden Arbeiten untersucht werden. Von den Haftungseigenschaften zeigte von den trüben Schichten Methacrylsäure als Primer mit GT/TT 0-1/0-1 die besten Hafteigenschaften für die Schicht. Eine Vorbehandlung mit dem photosensitiven Benzophenon führte zu geringerer Haftwirkung mit GT/TT 0-1/2-3 als die Vorbehandlung mit Methacrylsäure, aber zu transparenten Schichten. Aus diesem Grund wurde sowohl ein Mischsystem von Benzophenon mit MPTS als auch mit Methacrylsäure untersucht, wobei das System Benzophenon/Methacrylsäure zu den besten Ergebnissen mit GT/TT 0-1/0-1 bei transparenten Schichten auf den planen Substraten geführt hat.

Von den in Tabelle 37 dargestellten Tiefziehversuchen, zeigen die Vorbehandlungsmethoden mit Benzophenon und Benzophenon/MPTS mit UV-Bestrahlung für das Schichtsystem im Beschichtungskegel keine ausreichende Haftung mit GT/TT 0-1/3-4 (an S1, S2). Mit der Vorbehandlung Benzophenon/MPTS mit UV-Bestrahlung konnte auch nach dem Tiefziehen in den tiefgezogenen Bereichen S1 und S2 eine ausreichende Haftung mit GT/TT 0-1/2-3 erreicht werden.

Die guten Hafteigenschaften bei Verwendung der Methacrylsäure können auf die chemische Verwandtschaft von Primer und Substrat zurückgeführt werden. Dadurch scheint eine Diffusion der Methacrylsäure in die obersten Schichten wahrscheinlich. Untersuchungen der behandelten Grenzfläche mit IR-Driftspektroskopie haben zu keinem auswertbaren Ergebnis geführt. Die weitere systematische Untersuchung z.B. über ESCA oder TOF-SIMS Analysen wurde im Rahmen dieser Arbeit nicht mehr durchgeführt, da die Mechanismen und Auswirkungen von verschiedenen Vorbehandlungsmethoden von PMMA-Substraten so weitreichende Untersuchungen erfordert, dass diese Thematik in nachfolgenden Arbeiten untersucht werden kann. Bild 44 zeigt eine aus den Untersuchungen resultierende tiefgezogenen PMMA-Form mit haftender abriebfester Beschichtung.

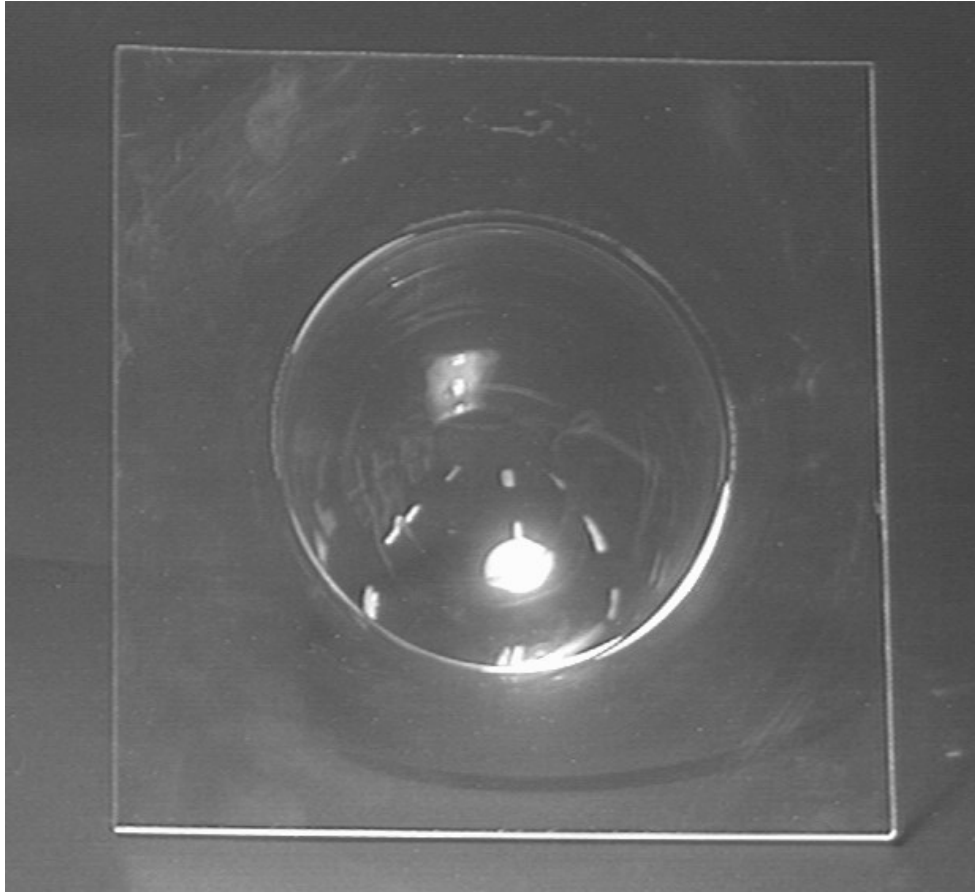


Bild 44: Darstellung einer tiefgezogenen in optischer Qualität beschichteten PMMA-Form

Aus der Darstellung in Bild 44 erkennt man die gute optische Qualität der tiefgezogenen beschichteten Bauteile. Im weiteren wurde in tiefgezogenen beschichteten Bauteilen Tests zur chemischen Beständigkeit der Schichten durchgeführt.

### **6.9.3 Untersuchung der chemischen Beständigkeit und der Wasserstabilität nach dem Tiefziehen**

In den bisherigen Untersuchungen hat sich das System GPTES : BPA = 1 : 0,4, verdünnt mit einem Gemisch aus TEG und TEGDME (1:3) als tiefziehfähig in der Labortiefziehanlage gezeigt (Tiefziehparameter: 5 min Aufheizung/ Strahlerleistung 30%/ Plattenabstand 14 cm zu den IR-Strahlern). Zum Tiefziehen wurde eine Naßfilmdicke von 100 µm auf den 200X200 mm PMMA-Substraten eingestellt. Bei der Untersuchung der Nachhärtung hat sich gezeigt, dass eine Starterkonzentration von 0,75 Mol% MI für eine Nachhärtungszeit von 10 min die für die angegebenen

Bedingungen optimale Konzentration ist. Bei Untersuchungen der Haftung wurde festgestellt, dass durch eine Primerung von 1% Benzophenon und 1% Methacrylsäure in 1-Butanol und anschließender UV Behandlung der Oberfläche die Schicht nach dem Tiefziehen auch im Tiefziehkegel mit GT/TT 0-1/2-3 noch ausreichend haftet. In abschließenden Untersuchungen wurden die tiefgezogenen Proben auf ihre Eigenschaften bezüglich Abriebbeständigkeit, Wasserstabilität und Basenstabilität im Hinblick auf einen praxisrelevanten Einsatz getestet.

In ersten Untersuchungen wurde die Schichtdicke in dem tiefgezogenen Bauteil bestimmt. Dazu wurde vor dem Beschichten und Tiefziehen jeweils mit Tesafilm an den Stellen S1-S3 (siehe Bild 43) ein Teilstück abgeklebt und die Schichtdicke nach Aushärtung und Zuschnitt der tiefgezogenen Platte profilometrisch bestimmt. Die erhaltenen Ergebnisse sind in Tabelle 38 aufgeführt.

Tabelle 38: Übersicht der profilometrischen Bestimmung der Schichtdicke des Systems GPTES/BPA/MI (10:4:0,75) mit einem Feststoffgehalt von 30 % an tiefgezogenen Platten. Appliziert wurde das Schichtsystem durch Spincoating, Naßfilmdicken 100 µm. S1-S3 kennzeichnet die Stelle an der Platte, an der die Schichtdickenbestimmung durchgeführt worden ist (siehe Bild 43)

Parameter	Schichtdicke bei S1	Schichtdicke bei S2	Schichtdicke bei S3
100 µm Naßfilm	28 ± 2 µm	20 ± 2 µm	15 ± 2 µm

Die Auftragung in Tabelle 38 stellt die Schichtdicken der GPTES/BPA Beschichtung nach Tiefziehen und Härtung an verschiedenen Stellen des tiefgezogenen Bauteiles dar. Die Schichtdicke an der oberen Kante liegt im Bereich von 28 µm. Das System ist praktisch unverstreckt. Am Tiefziehkegelrand hat die Schichtdicke um ca. 8 µm abgenommen, durch die zunehmende Verstreckung des Bauteiles. Am Boden des Tiefziehkegels bei maximaler Verstreckung liegt die Schichtdicke im Bereich von 15 µm. Die Schichtdicke ist damit in allen Bereichen zum Erhalt der mechanischen Eigenschaften des Beschichtungsmaterials ausreichend.

Die Begutachtung der Abriebbeständigkeit wurde bei den tiefgezogenen Schichten manuell mit Stahlwolle (0/0) durchgeführt. Es hat sich gezeigt, dass die gesamte beschichtete Form so kratzfest ist, dass bei mäßigem Druck auf die Stahlwolle keine Verkratzung der Oberfläche möglich war. Die unbeschichtete Platte im Vergleich zeigte schon bei der geringsten Beanspruchung mit Stahlwolle Kratzer und damit Eintrübungen.

Die Wasserstabilität wurde durch Aufstellen von jeweils drei tiefgezogenen beschichteten Proben und Füllen des Tiefziehkegels mit Leitungswasser (bei RT) und destilliertem Wasser (bei 75°C im Wasserbad) überprüft. Die Proben blieben 21 Tage eingelagert und wurden danach auf optische Veränderungen und Haftung überprüft. Keine der untersuchten Proben zeigte nach der maximalen Einlagerungszeit optische Veränderungen oder Schäden bzw. vergleichbare Schichthaftung wie unbelastete Proben (siehe Tabelle 37).

Die Chemische Stabilität, insbesondere die Laugenstabilität wurde angelehnt an die EN 198 geprüft. Der bei dieser Norm kritischste Test, 530 g/l NaOH (2h/RT), wurde durch Füllen des Kegels mit der konzentrierten NaOH durchgeführt. Nach 2 h bei RT wurde die NaOH ausgegossen und mit Leitungswasser gespült. Die Schicht zeigte keine optische Veränderungen oder Schäden.

Mit den Ergebnissen von Abriebbeständigkeit, Wasser- und Laugenstabilität im tiefgezogenen Bauteil kann festgestellt werden, dass bei der vorliegenden Arbeit zur Entwicklung einer abriebfesten, wasser- und chemikalienbeständigen Beschichtung auf Basis des Sol-Gel-Prozesses für PMMA und verfahrenstechnische Anpassung der Systeme an einen Vakuumtiefziehprozeß das Entwicklungsziel erreicht wurde.



## 7 Zusammenfassung

Ziel der vorliegenden Arbeit war die Entwicklung einer abriebbeständigen, wasser- und chemikalienbeständigen Beschichtung für Plexiglas (PMMA) -Oberflächen, die zur Vereinfachung der Verfahrenstechnik direkt in üblichen Umformverfahren, am Beispiel des Tiefziehprozesses, integriert werden kann.

Um die Zielsetzungen zu erfüllen, wurde ausgehend von anorganisch-organischen Nanokompositen in ersten Untersuchungen das System  $\gamma$ -Glycidyloxypropyltrimethoxysilan (GPTMS) / Bisphenol A (BPA) / 1-Methylimidazol (MI) mit variierenden Gehalten an BPA und einer konstanten MI-Konzentration von 0,05 Mol% untersucht. Die Hydrolyse des GPTMS erfolgte dabei stöchiometrisch (1 st), d.h. pro Mol hydrolysierbare Alkoxyfunktion des GPTMS wurde ein Mol Wasser eingesetzt. Die Ergebnisse zeigen, dass bei Konzentrationen GPTMS:BPA 1:0,4 bei einer Härtung von 130°C die Abriebbeständigkeiten der Schichten mit 20% Streulichtverlust (Haze) nach 1000 Zyklen im Taber-Abraser-Test (PMMA 35% Haze) dem reinen PMMA überlegen sind. Die Haftung auf PMMA ist trotz Plasmabehandlung für den gesamten Bereich noch unzureichend. Die Wasserstabilität (Einlagerung  $H_2O_{deion}/75^\circ C$ ) des Beschichtungssystems nimmt mit steigendem Gehalt an BPA zu. Die Wasserstabilität ist trotz ungenügender Haftung ab einem Verhältnis 1:0,4 mit 4 Tagen und ausreichender Abriebbeständigkeit vielversprechend für weitere Optimierungen. Die Grenze von 10 Tagen Wasserstabilität unter den Bedingungen wird erst ab einem Verhältnis GPTMS:BPA von 1:0,5 erreicht. Qualitative IR- und NIR-Spektroskopische Untersuchungen haben gezeigt, dass erst ab einem Verhältnis GPTMS:BPA 1:0,4 eine vollständige Reaktion des Epoxides erreicht wird. Die Aushärtungstemperatur von 130°C und eine Härtungszeit von 16 h zeigen sich für die Schichteigenschaften als optimale Parameter.

Durch gezielte Reaktionsführung bei der Variation der Hydrolyse der Silane und durch Variation der eingesetzten bisphenolischen Verbindungen konnte eine Vielzahl von unterschiedlichen Eigenschaften in dem Schichtsystem erhalten werden. So zeigt GPTES gegenüber GPTMS bei gleichen Reaktionsbedingungen durch schnellere Kondensationsreaktionen während der Hydrolyse in den Schichten verbesserte Werte in

der Abriebbeständigkeit. Eine 2 st Hydrolyse von 2h zeigt sich als optimal zur Verbesserung der Abriebbeständigkeit und des Haftungsverhalten auf dem PMMA (plasmabehandelt).

Bei der Untersuchung alternativer bisphenolischer Verbindungen zeigt sich BPA dabei im Durchschnitt aller Tests bei den bisphenolischen Verbindungen als die Komponente, die in allen Anforderungen (mechanische, chemische) mindestens ausreichende Eigenschaften zeigt. Damit konnte die erste Zielsetzung zur Entwicklung einer abrieb- und chemikalienbeständigen Beschichtung für PMMA erreicht werden.

Eine Modifizierung des Systems mit Nanopartikeln wurde durch den Einbau von Böhmit (AlOOH) untersucht, das in dem untersuchten System mit steigendem Gehalt jedoch zu keiner signifikanten Verbesserung und bei höheren Gehalten zu einer Verringerung der Abriebbeständigkeit geführt hat.

Bei der zusätzlichen Modifizierung des Systems mit FTS konnte festgestellt werden, dass die höchsten Kontaktwinkel ( $106^\circ$  gegen Wasser) des Systems bei Erhalt ausreichender Abriebbeständigkeiten mit ungefüllten Systemen (kein Zusatz von Böhmit) und einer Fluorsilankonzentration von 1-2 Mol% erreicht werden kann.

Als Basismaterial auf seine Eignung als tiefziehfähiges Beschichtungssystem für PMMA wurde im weiteren Verlauf der Arbeit das System GPTES/BPA/MI 1:0,4:0,05 mit 2 st Hydrolyse des GPTES untersucht.

Zur Untersuchung der Beschichtungsmaterialien auf Tiefziehfähigkeit wurde eine Labortiefziehanlage konzipiert und aufgebaut. Die ersten Versuche mit dem Basissystem führten zu Abplatzungen der Schichten. In den folgenden Arbeiten wurde der Gehalt an MI und der Ersatz des Lösungsmittels untersucht.

Als tiefziehfähiges System hat sich das Basissystem GPTES : BPA = 1 : 0,4 mit 0,25 Mol% MI gezeigt. Das System wird mit einem Gemisch TEG/TEGDME (1:3) auf 30% Feststoffgehalt verdünnt und in 100  $\mu\text{m}$  Naßfilmdicke auf PMMA (200X200X3 mm) appliziert. Unter den ermittelten Standardparametern (5 min IR-Aufheizung/ Leistung von 30%/ Abstand von 14 cm zu den IR-Strahlern) der Labortiefziehapparatur sind mit diesem Schichtsystem optische Schichten ohne Reißbildung nach dem Tiefziehen zu realisieren. Bei der Untersuchung der Nachhärtung hat sich gezeigt, dass eine Starterkonzentration von 0,75 Mol% MI für eine Nachhärtungszeit von 10 min die für die angegebenen Bedingungen optimale Konzentration ist.

Da durch die Plasmavorbereitung Haftprobleme im Tiefziehkegel aufgetreten sind wurde mit verschiedenen Primersystemen eine Haftoptimierung untersucht. Es wurde festgestellt, dass durch eine Primerung von 1% Benzophenon und 1% Methacrylsäure in 1-Butanol und anschließender UV Behandlung der Oberfläche die Schicht nach dem Tiefziehen auch im Tiefziehkegel mit GT/TT 0-1/2-3 noch ausreichend haftet. In abschließenden Untersuchungen wurden die tiefgezogenen Proben noch auf ihre Eigenschaften bezüglich Abriebbeständigkeit, Wasserstabilität und Basenstabilität im Hinblick auf einen praxisrelevanten Einsatz getestet.

Zusammenfassend kann man feststellen, dass das Entwicklungsziel bezüglich Abriebbeständigkeit, Wasser- und Laugenstabilität eines tiefziehfähigen Beschichtungssystems erreicht werden konnten.

Mit den Ergebnissen aus der vorliegenden Arbeit ist damit die Grundlage geschaffen, durch eine Anpassungsentwicklung in einer technologischen Umsetzung eine Technologie zu schaffen, die für viele interessante Anwendungen im Sanitärbereich, aber auch für Anwendungen im Flugzeug, Architektur oder Automobilbereich genutzt werden kann.

## 8 Anhang

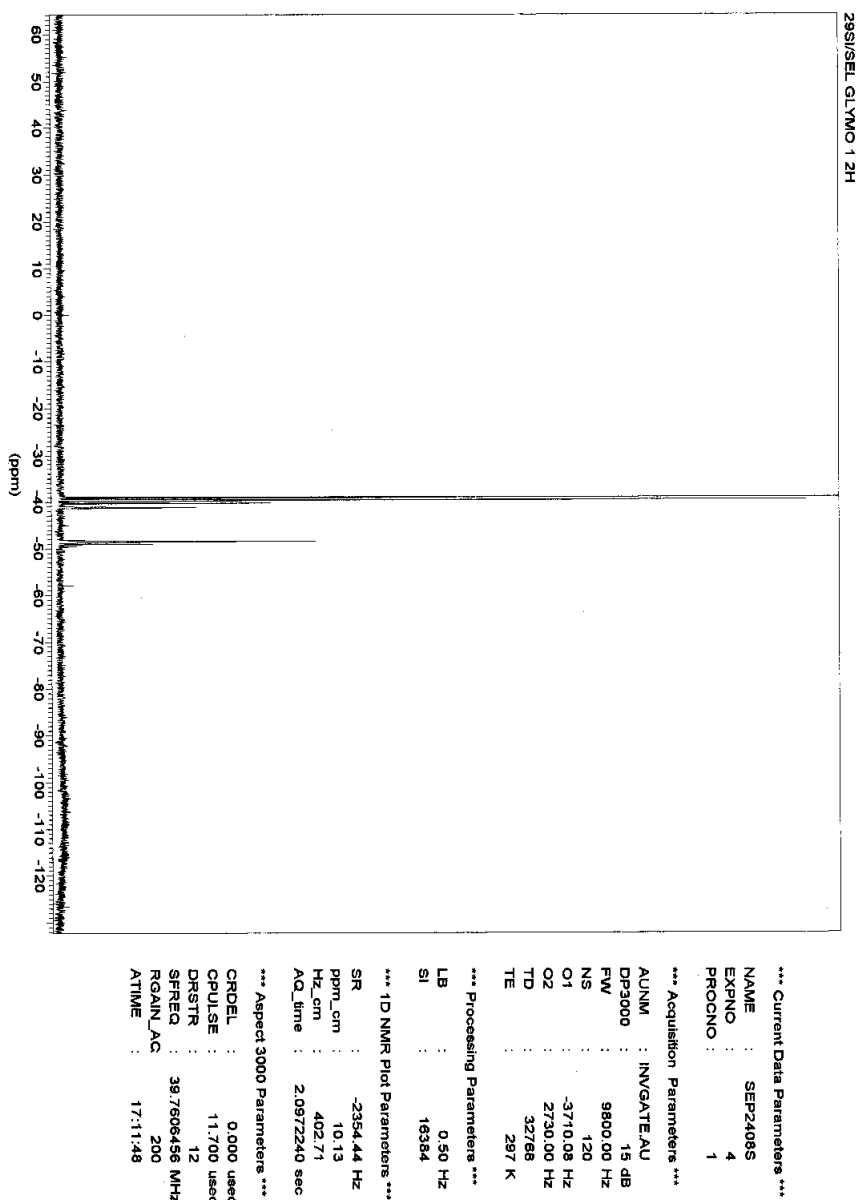


Bild 45:  $^{29}\text{Si}$ -NMR spektroskopische Untersuchung einer mit 0,1 N HCl **1 fach** **stöchiometrisch** hydrolysierten GPTMS Lösung nach 2 h Hydrolysezeit bei Raumtemperatur

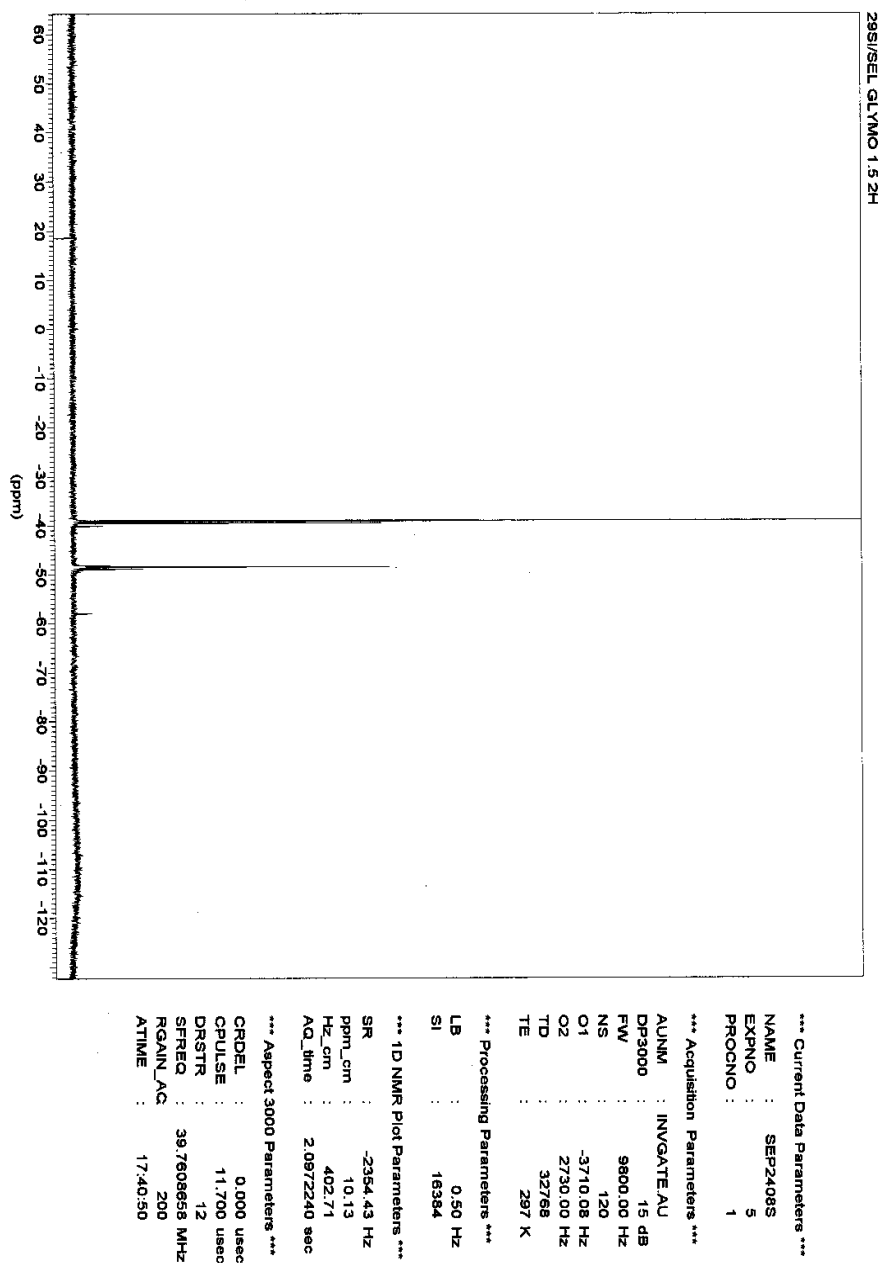


Bild 46:  $^{29}\text{Si}$ -NMR spektroskopische Untersuchung einer mit 0,1 N HCl **1,5 fach stöchiometrisch** hydrolysierten GPTMS Lösung nach 2 h Hydrolysezeit bei Raumtemperatur

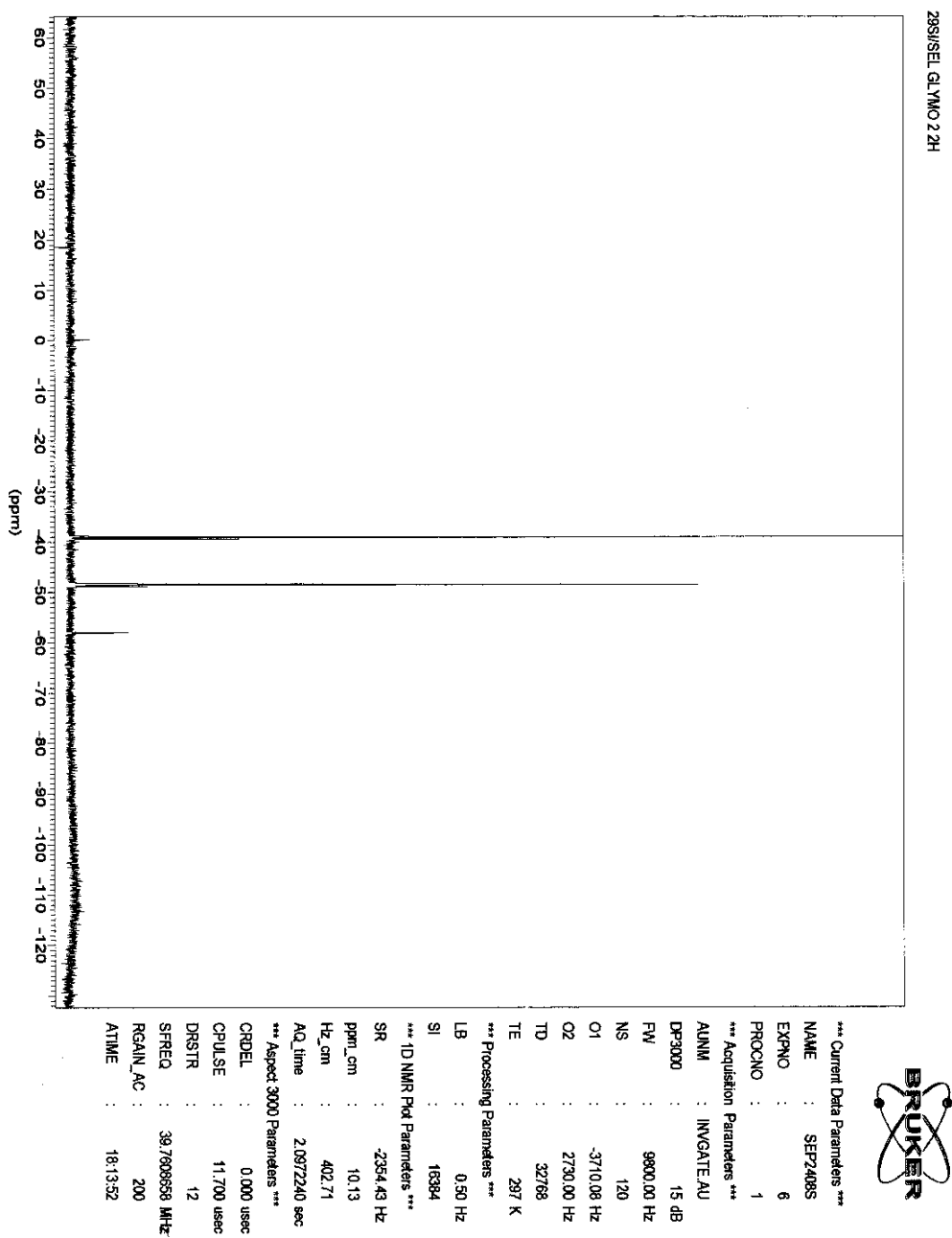


Bild 47:  $^{29}\text{Si}$ -NMR spektroskopische Untersuchung einer mit 0,1 N HCl **2 fach** **stöchiometrisch** hydrolysierten GPTMS Lösung nach 2 h Hydrolysezeit bei Raumtemperatur

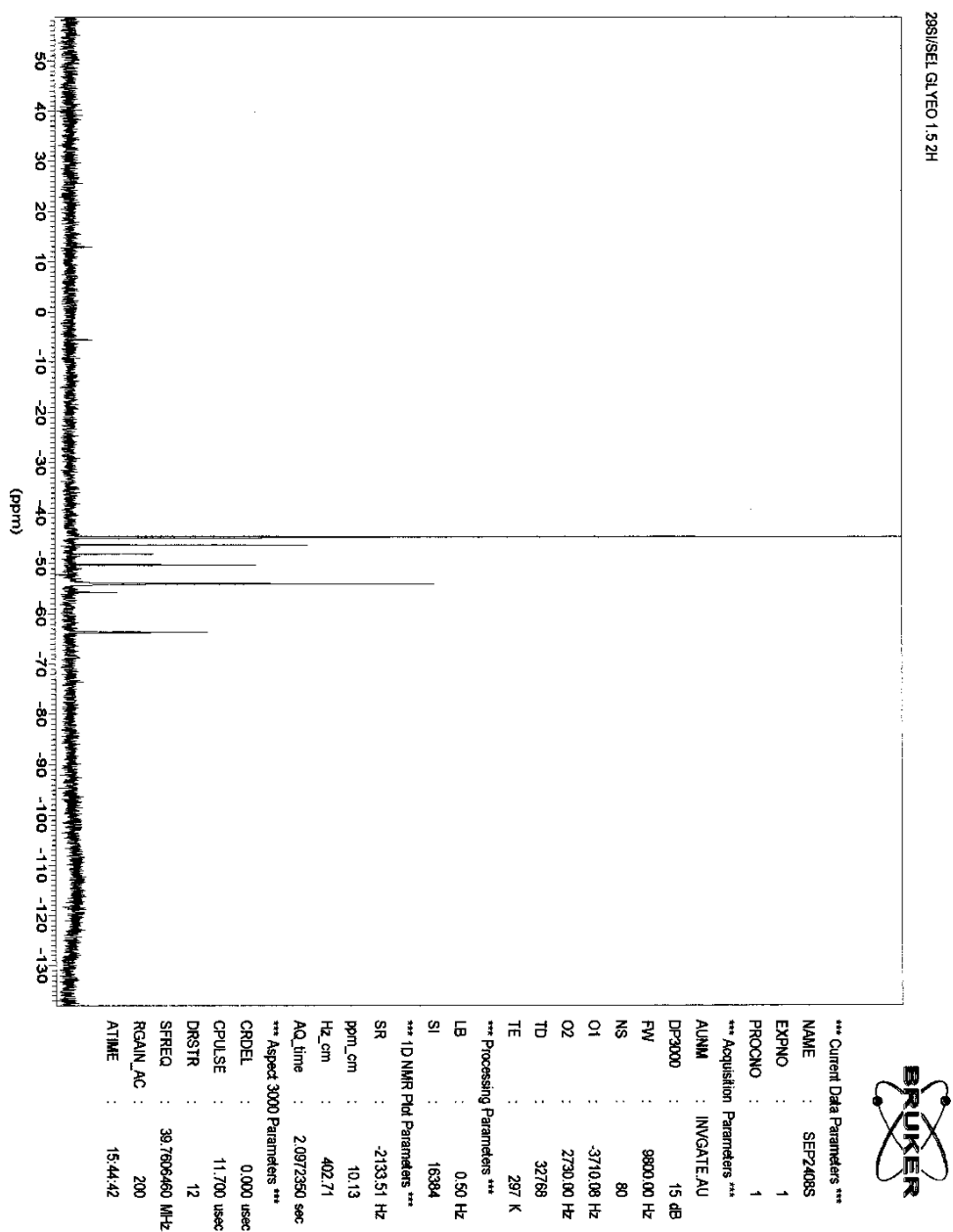


Bild 48:  $^{29}\text{Si}$ -NMR spektroskopische Untersuchung einer mit 0,1 N HCl **1,5 fach** **stöchiometrisch** hydrolysierten **GPTES** Lösung nach 2 h Hydrolysezeit bei Raumtemperatur

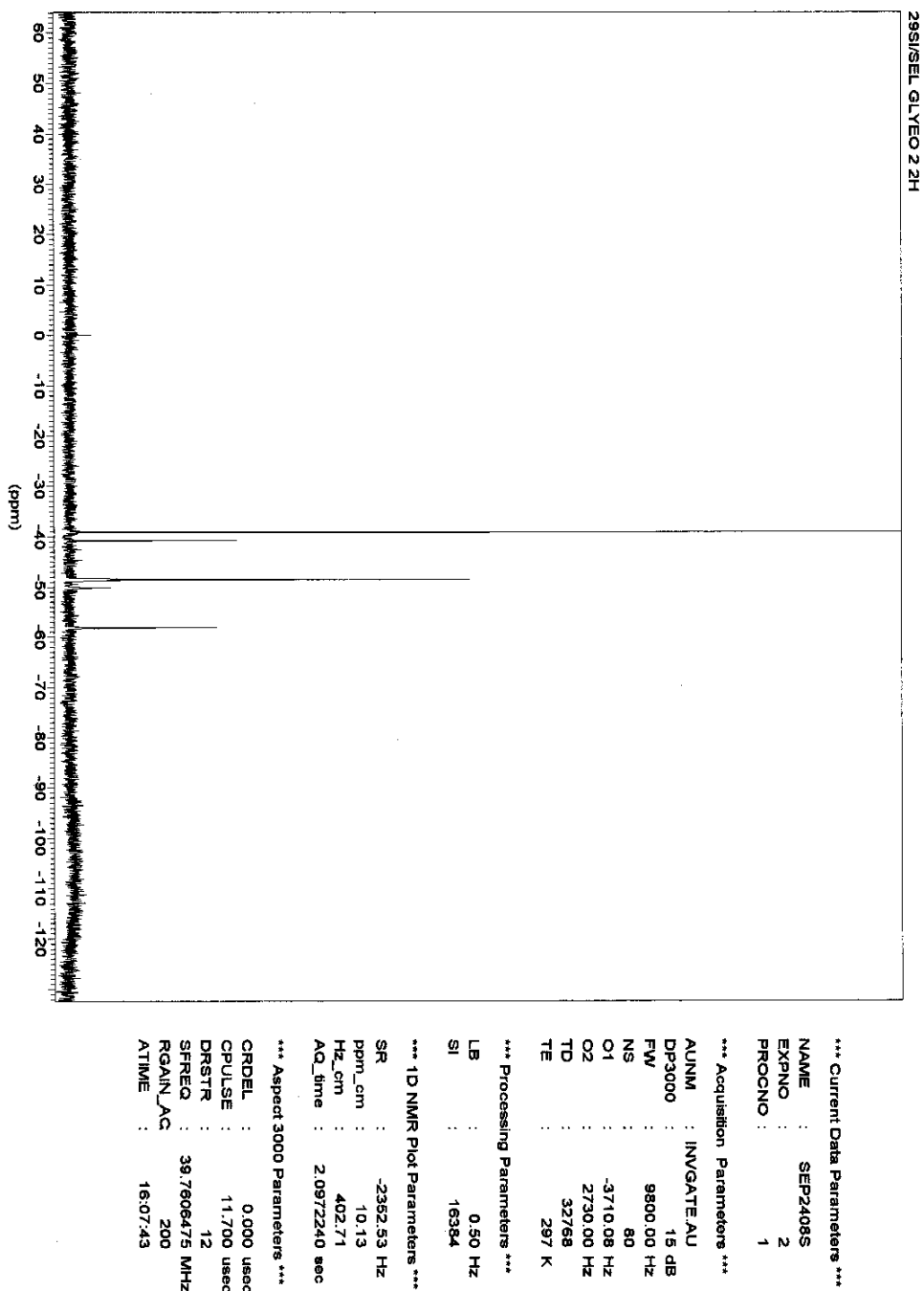


Bild 49:  $^{29}\text{Si}$ -NMR spektroskopische Untersuchung einer mit 0,1 N HCl **2 fach** **stöchiometrisch** hydrolysierten **GPES** Lösung nach 2 h Hydrolysezeit bei Raumtemperatur



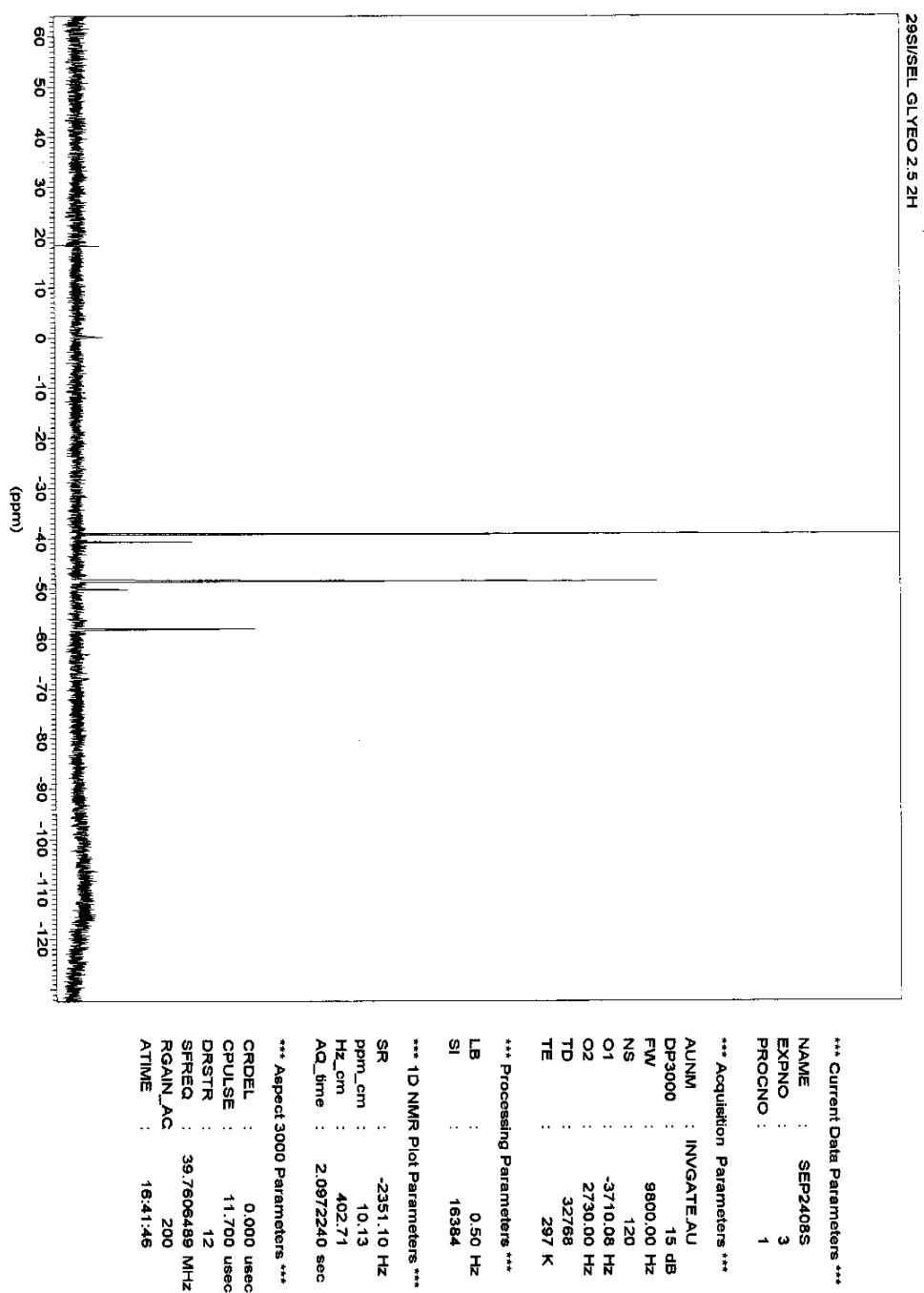


Bild 50:  $^{29}\text{Si}$ -NMR spektroskopische Untersuchung einer mit 0,1 N HCl **2,5 fach** **stöchiometrisch** hydrolysierten **GPTES** Lösung nach 2 h Hydrolysezeit bei Raumtemperatur

## 9 Literatur

- [1] R. Kasemann, S. Sepeur, and H. Schmidt: Proc.1.st. Int. Conf. on Application and Commercialisation of Sol-Gel Processing, Saarbrücken, October 10 - 13, 1993, Trans Tech Publication Ltd., Aldermansdorf/ Switzerland
- [2] Diplomarbeit S. Sepeur, Universität des Saarlandes, Saarbrücken 1995
- [3] DIN 4646 Teil 5
- [4] W. Klug, R. Schneider, A. Zöller, *SPIE* **1323** (1990) 88
- [5] H.K.Pulker, *SPIE* **1275** (1990) 80
- [6] G. Franz, „Kalte Plasmen, Grundlagen, Erscheinungen, Anwendungen“, Springer Verlag, Berlin, Heidelberg, New York 1990
- [7] *Encyclopedia of Material Science and Engineering*, Vol 1, Hrsg.: M.B. Bever, Pergamon Press Ltd., Oxford, New York, Toronto, Sidney, Frankfurt 1986
- [8] Brinker, C. J., *J. Non-Cryst. Solids* 100 (1988), 31
- [9] H. Reuter, *Adv. Mater.* **3** (1990) 259
- [10] C.J. Brinker, G.W. Scherer, *J. Non-Cryst. Solids* **70** (1985) 301
- [11] B.M. Novac, *Adv. Mater.* **5** (6) (1993) 422
- [12] T.N.M. Bernards, M.J. von Bommel, A.H. Boonstra, *J. Non-Cryst. Solids* **134** (1991) 1
- [13] Wright, A. F. and Dupuy, J. (Hrsg.), Martinus Nijhoff Publischers, Dordrecht, Boston, Lancaster, 1985, 263
- [14] Schmidt, H., Kaiser, A., Patzelt, H., Scholze, H., *J. Phys.* 43 (1982), 275
- [15] Schmidt, H., Kaiser, A., *Glastechn. Ber.* 54 (1981), 338
- [16] Brinker, J. C., Scherer, G. W (Hrsg.), Sol-gel Science (1990), Academic Press, London
- [17] S. Sakka; Mat.Res. Soc.Symp.Proc. 32, 91 (1984)
- [18] S. Sakka; Y. Tanaka und T. Kokubo; *J. Non-Cryst. Solids* **82**, 24 (1986)
- [19] H. Schmidt, H. Scholze, A. Kaiser, *J. Non-Cryst. Solids* **63** (1984) 1
- [20] E. R. Poltz, F. D. Osterholz, in: Molecular Characterization of Composite Interfaces: Hrsg.: H. Ishida, G. Kumar: Plenum, New York 1985, 151

- [21] K.J. McNeil, J.A. Ciaprio, D.A. Walsh, R.F. Pratt, *J. Am. Soc.* **102** (1980) 1859
- [22] Dissertationsschrift Karin Piana, Bayrische Julius-Maximilians-Universität Würzburg, Würzburg 1993
- [23] Schmidt, H. and Seiferling, B., *Mat.Res.Soc.Symp.Proc.* Vol. 73 (1986), 739
- [24] Peter F.James: The gel to glass transition: Chemical and microstrukural evolution, *J. Non-Cryst. Sol.* 100 (1988) 93-114
- [25] R. Kasemann, S.Brück and H.Schmidt: *in Proceedings 2nd Eurogel Conf.*, June 2-5 (1991), Saarbrücken
- [26] R. Kasemann, H. Schmidt: *Proc. First European Workshop on Hybrid Organic-Inorganic Materials*, Château de Bierville/France, November 1993
- [27] Sol-Gel Science and Technology, M.A. Aegerter, M. Jaffelicce, D.F. Souza, E.D. Zanotto (Hrsg.), World Scientific Publishing Co. PTE Ltd. Singnapore 1989,432
- [28] Bayer Walter, Lehrbuch der organischen Chemie, S. Hirzel Verlag, 1988
- [29] W. Glaubitt, Diplomarbeit:“*Quantitative Bestimmung von Epoxid- und Glykolgruppen in organisch modifizierten Silicaten*“ Universität Würzburg, August 1985
- [30] S. Arnberg-Schwab, E. Arpac, W. Glaubitt, K. Rose, G. Schottner, U. Schubert, in : *High Performance Ceramic films and coatings*; Hrsg.: P. Vincenzini: Elsevier Science Publisher B.V., 1991
- [31] Diplomarbeit H. Schirra, Universität des Saarlandes, Saarbrücken 1995
- [32] Ellis B., Chemistry and Technology of epoxy resins, Blackie Academic & Professional London, Glasgow 1993
- [33] Epoxidharze-International Encyclopedia of composites Vol. 2  
Stuart M.Lee(Hrsg.) VCH Publishers, New York 1990
- [34] Dalibor Horst, *Binders for Coatings*, Deutsche Offenlegungsschrift DE 3545893 A 1
- [35] Tsuneta, Kanzuyoshi; Nagai, Masanori; Ogawa, Osamu; Tanida, Osamu;  
*Corrosion-resistant coating composition based on bisphenol A/ bisphenol-F epoxy resins*, Europäische Patentschrift, EP 420063 A2 910403
- [36] A.J. Broadbent, J Crozier, P. Mc. Donald, *Adv. Cog. Eng.* (1997), 42A, 161-168

- [37] Susan R. Howe, L. Brondinsky, R.S. Lion, *J. Coat. Technol.* (1998), 70 (877), 69-74
- [38] J.E. Biles, T.P. Mc Neal, T.H. Begley, *J. Agric. Food Chem* (1997), 45 (12) 4697-4700
- [39] Diplomarbeit Michael Laval, Universität des Saarlandes, Saarbrücken 1996
- [40] H. P. Böhm: *Angew. Chem.* **12**, 617-652 (1966)
- [41] J. C. Bolger: *Acid -Base Interactions between Oxid Surfaces and Polar Organic Compounds*, pp. 3-18 in *Adhesion Aspects of Polymeric Coatings*, Edited by K. L. Mittal, Plenum Press, New York, 1983
- [42] S. H. Bell, V. T. Crowl: *Dispersion of Powders in Liquids*, G. D. Parfitt, ed., John Wiley and Sons, New York 1973
- [43] W. H. Meyer, J. Böhnlein-Mauß, W. Sigmund, G. Wegner: *Adv. Mater.* **4** (1992), 73
- [44] R. Kasemann, H. Schmidt, E. Wintrich, *New type of a sol-gel derived inorganic-organic nanocomposite*, In: *Proceedings 1994 MRS Spring Meeting, Symposium „Better Ceramics Through Chemistry VI“*, April 1994, San Francisco/USA, Mat. Res. Soc. Symp. Proc. **346** (1994)
- [45] Deutsche Offenlegungsschrift DE 43 38 361 A1, 10.11.93
- [46] R. Kasemann, H. Schmidt: *Proc. First European Workshop on Hybrid Organic-Inorganic Materials*, Château de Bierville/France, November 1993
- [47] E. Geiter Promotionsarbeit, Universität des Saarlandes, 1997
- [48] Winkler, Becker, Rietz, Krug, Mennig, Gerhard, Mohr, Jahrestätigkeitsbericht Institut für Neue Materialien 1994, S. 122
- [49] Sawargi, Fujio, Kanagawa, JP, Offenlegungsschrift DE 4118826 A1, 1991
- [50] H. Schmidt, G. Philipp, B. Seiferling, K. Deichmann, „Development of organic-inorganic hard coatings by the sol-gel process“, in *Ultrastructure processing of advanced ceramics* [Proceedings of the 3rd Int. Conf. On Ultrastructure Processing of Ceramics, Glass and Composites], 23-27 Februar 1987, San Diego, Calif
- [51] H. Enders, H. K. Wiest: *Melliand Textilber.* **41** (1960), 1135
- [52] Eingetragene Marke Du Pont: Teflon AF
- [53] P. R. Resnick: *Polymer Preprints*, **31**, 312 (1990)
- [54] K. Nanishi, H. Kogure, H. Murase: EP 0348946 A1 (1990)

- [55] R. Kasemann, S Brück, H. Schmidt: 66. *Glastechnische Tagung*, 25 - 27 Mai (1992) Fulda, 28
- [56] DE 59203695 C0
- [57] R. Kasemann, C. Bersin, H. Schmidt: Proc.1.st. Int. Conf. on Application and Commercialisation of Sol-Gel Processing, Saarbrücken, October 10 - 13, 1993, Trans Tech Publication Ltd., Aldermansdorf/ Switzerland
- [58] M. Mennig, G. Jonschker, H. Schmidt: *Sol-Gel Derived Thick Coatings and Their Thermomechanical and Optical Properties*, Mackenzie J. D., Ed. Bellingham: SPIE-INT Soc. Optical Engineering, Vol **1758** pp, 125 -134, 1992 (BX27C)
- [59] Krämer, P., Diplomarbeit, Universität des Saarlandes, Saarbrücken 1996
- [60] Saechtling, H. u. W. Zebrowski: *Kunststoff-Taschenbuch*, 16. Auflage. München: Hanser 1965
- [61] DIN 8580
- [62] VDI-Richtlinien: *Das Umformen von Halbzeug aus thermoplastischen Kunststoffen. Grundlagen.* VDI 2008 Blatt 1. Berlin, Beuth-Verlag, 1967.
- [63] G. Schreier, *Konstruieren mit Kunststoffen*, Carl Hanser Verlag München, 1972
- [64] Chung, Rack H., DE 3147883, 5. 8. 1982
- [65] Katsamberis D., US 0442305, 25. 1. 91
- [66] Blizzard J., EP 0588508, 20. 8. 1993
- [67] Offenlegungsschrift DE 19722559 A1, 3.12.98
- [68] DIN 53151 B
- [69] ASTM D 3359
- [70] Merck IR-Atlas
- [71] B. Ellis, „*Chemistry and Technology of Epoxy Resin*“, Blackie Academic & Professional, Glasgow 1993
- [72] *Infrared Characteristic Group Frequencies*, John Wiley & Sons, Chichester, New York, Brisbane, Toronto, 1994
- [73] Praxisinformationen eines Industriepartners
- [74] DIN 53150

## Eigene Veröffentlichungen

?? R. Kasemann, S. Sepeur, and H. Schmidt:

Vortrag: Proc. 1st. Int. Conf. on Application and Commercialisation of Sol-Gel Processing, Saarbrücken, October 10 - 13, 1993, Trans Tech Publication Ltd., Aldermannsdorf/ Switzerland

?? S. Sepeur, H. Schmidt

Vortrag: "Scratch Resistance Coatings for Automotive Glazing"  
ISATA 1997, Florenz

?? H. Schmidt, C. Kropf, T. Schiestel, H. Schirra, S. Sepeur, C. Lesniak

Vortrag: "Sol-Gel Derived Nanoparticles and Processing Routes to Ceramics and Composites"

The American Ceramic Society's, 03-06 Mai 1998, Paper in Vorbereitung

?? H. Schmidt, P.W. Oliveira, S. Sepeur

Vortrag: "Novel Ormocers and Nanomers for Coatings"

Cimtec, 9<sup>th</sup> International Conference on Modern Materials and Technologies 14-19 Juni 1998, Florenz

?? H. Schmidt, E. Arpac, H. Schirra, S. Sepeur and G. Jonschker

Vortrag: "Aqueous sol-gel derived nanocomposite coatings"

Proc. MRS Spring Meeting, April 13 -17, 1998 San Francisco

?? S. Sepeur

Vortrag: "Kratz- und abriebfeste Beschichtungswerkstoffe zum mechanischen Schutz von Polymeroberflächen"

Werkstoffwoche 1998, München

?? S. Sepeur

Vortrag: "Sol-Gel Beschichtungsmaterial auf dem Weg zum Serieneinsatz"

Forum der Materialica 1998, München

?? S. Sepeur, N. Kunze, B. Werner, H. Schmidt

Vortrag: "UV Curable Hard Coatings On Plastics"

International Coatings On Glass (ICCG), Saarbrücken, 06.09.-10.09.1998

?? S. Sepeur, P. Hermanns, H. Schmidt

Poster: "Development of a Technology for Hardcoats on PMMA"

International Coatings On Glass (ICCG), Saarbrücken, 06.09.-10.09.1998

?? E. Arpac, R. Winkler, H. Schirra, S. Sepeur

Vortrag: "Aqueous Wet Coatings for Transparent Plastic Glazing"

International Coatings On Glass (ICCG), Saarbrücken, 06.09.-10.09.1998

?? S. Sepeur, N. Kunze, B. Werner

Poster: "Hardcoated Deep Drawable Hard Coatings on Plastics"

International Coatings On Glass (ICCG), Saarbrücken, 06.09.-10.09.1998

?? S. Sepeur, S. Brück, F. Groß, G. Jonschker, H. Schmidt

Poster: "Easy-To-Clean Coatings on Transparent Plastics"

International Coatings On Glass (ICCG), Saarbrücken, 06.09.-10.09.1998

?? MUELLER PETER (DE); SEPEUR STEFAN (DE); SCHMIDT HELMUT (DE);  
WERNER BETTINA (DE); OLIVEIRA PETER W (DE); ARPAC ERTUGRUL (TR);  
KRUG HERBERT (US), *NANOSTRUCTURED MOULDED BODIES AND LAYERS  
AND METHOD FOR PRODUCING SAME*, Patent WO9851747, 19.11.1998

?? GROSS FRANK (DE); SEPEUR STEFAN (DE); SCHMIDT HELMUT (DE); ARPAC  
ERTUGRUL (TR), *METHOD FOR PRODUCING COATINGS BASED ON  
CONDENSATES CONTAINING FLUORINE*, Patentoffenlegung DE19917367  
19.10.2000

?? MENNIG MARTIN (DE); SEPEUR STEFAN (DE); GROSS FRANK (DE); SCHMIDT  
HELMUT (DE); OLIVEIRA PETER W (DE) *Substrate surface, useful for the production  
of easy clean systems, comprises a hydrolyzable compound condensate having a  
microstructure such that the contact angle with water or oil is increased.* Offenlegung  
DE19917366, 19.10.2000

?? JONSCHKER GERHARD (DE); SCHMIDMAYER GERHARD (DE); SEPEUR  
STEFAN (DE); BENTHIEN THOMAS (DE); FABER STEFAN (DE); JOERDENS  
FRANK (DE); SCHMIDT HELMUT (DE); STOESSEL PHILIPP (DE), *SILANE-BASED  
COATING WITH A DEODORIZING EFFECT FOR DOMESTIC APPLIANCES*,  
Offenlegung DE19915378 , 12.10.2000

?? JONSCHKER GERHARD (DE); SEPEUR STEFAN (DE); BENTHIEN THOMAS  
(DE); FABER STEFAN (DE); SCHMIDT HELMUT (DE); STOESEL PHILIPP (DE),  
*SILANE-BASED COATING MASS WITH A CATALYTIC, OXIDATIVE AND  
DEODORIZING EFFECT*, Offenlegung DE19915377, 12.10.2000

?? SEPEUR STEFAN (DE); BIER PETER (DE); CAPELLEN PETER (DE); STEIN  
SABINE (LI); KRUG HERBERT (US), *COATING COMPOSITIONS CONTAINING  
CERIUM DIOXIDE*, Offenlegung DE19858998 , 29.06.2000

?? SCHMIDMAYER GERHARD (DE); SEPEUR STEFAN (DE); JOERDENS FRANK  
(DE); SCHMIDT HELMUT (DE); DITTFURTH CAROLA (DE); WINKLER RALF-PETER

(DE), *POWDER-COATED DOMESTIC APPLIANCES WITH A TOP COAT BASED ON EPOXY SILANE*, Offenlegung DE19857317, 15.06.2000

?? SEPEUR STEFAN (DE); SCHMIDT HELMUT (DE); DITTFURTH CAROLA (DE); WINKLER RALF-PETER (DE), *POWDER-COATED SUBSTRATES WITH TOP COAT BASED ON SILANES CONTAINING EPOXIDE GROUPS*, Offenlegung DE19857316, 15.06.2000

?? SEPEUR STEFAN (DE); KASEMANN REINER (DE); KUNZE NORA (DE); SCHMIDT HELMUT (DE), *METHOD FOR PRODUCING THERMOSHAPED SUBSTRATES COATED WITH A SOL-GEL LACQUER*, Offenlegung DE19840009, 09.03.2000

?? SEPEUR STEFAN (DE); DRUMM ROBERT (DE); NONNINGER RALPH (DE); SCHMIDT HELMUT (DE); GOEBBERT CHRISTIAN (DE), *METHOD FOR PREPARING SUSPENSIONS AND POWDERS BASED ON INDIUM TIN OXIDE AND THE USE THEREOF*, Offenlegung WO0014017, 16.03.2000

?? BIER PETER DIPL CHEM DR (DE); SEPEUR STEFAN DIPL CHEM (DE); STEIN SABINE DIPL CHEM (LI); KRUG HERBERT DIPL CHEM DR (US) DE19737475 *COATING COMPOUNDS BASED ON SILANES CONTAINING EPOXIDE GROUPS* 1999-03-04

?? SEPEUR STEFAN (DE); KRUG HERBERT (DE); SCHMIDT HELMUT (DE); OLIVEIRA PETER W (DE) DE19613645 *OPTICAL COMPONENTS WITH A GRADED-INDEX STRUCTURE, AND METHOD OF MANUFACTURING SUCH COMPONENTS* 1997-10-09

?? US6071475, *PROCESS FOR PRESERVING PAPER* SEPEUR STEFAN (DE); DUDDECK HELMUT (DE); KASEMANN REINER (DE); SCHMIDT HELMUT (DE) 2000-06-06

?? Mehrere Veröffentlichungen in Jahrestätigkeitsberichten des Institut für Neue Materialien INM 1993-1998